

MONO-, BIS- UND TRISHYDRAZO-
UND AZOVERBINDUNGEN DER CYANBENZOLREIHE

Darstellung, chemische und elektrochemische Eigenschaften

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Nabila Ahmed Ismail
aus Sharkia / Ägypten

1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**MONO-, BIS- UND TRISHYDRAZO-
UND AZOVERBINDUNGEN DER CYANBENZOLREIHE**

Darstellung, chemische und elektrochemische Eigenschaften

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Nabila Ahmed Ismail
aus Sharkia / Ägypten

1980

Dekan: Prof. Dr. G. Wegner
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. K. Wallenfels
Referent: Prof. Dr. K. Wallenfels
Korreferent:

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

19.6.80



Meinen Söhnen

TAMER und BASEM

Herrn Professor Dr.K.Wallenfels möchte ich für die Überlassung des Arbeitsplatzes und des Themas, sowie seine Unterstützung, seine wertvollen Hinweise und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Dr.J.Rieser bin ich für zahlreiche angeregte Diskussionen und viele Ratschläge Dank schuldig.

Ferner gilt der Dank meinen Laborkollegen Herrn Dr.B.Buecher, Herrn G.Abou-Elenien und Herrn L.Könczöl.

Zu danken habe ich auch den Farbwerken Hoechst für die Überlassung wertvoller Chemikalien und der Firma Sandoz für die Ausführung der Mikroanalysen.

Nicht zuletzt möchte ich auch meinem Mann für seine Mithilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einteitung	1
1.1.	Diazoverbindungen und Azokupplung	2
1.2.	Andere Synthesen von Azoverbindungen	6
1.3.	Nukleophile Substitution des Halogenatoms in Pikrylchlorid durch Phenylhydrazin und an- schließende Oxidation	15
1.4.	Die Cyankohlenstoff-Chemie	17
2.	Darstellung von Mono-, Bis- und Trishydrazo- und Azoverbindungen	20
2.1.	Darstellung der Ausgangsprodukte	20
2.1.1.	Trichlor-tricyanbenzol	20
2.1.2.	Trifluor-tricyanbenzol	21
2.1.3.	Chlor-pentacyanbenzol	21
2.1.4.	Brom-2,4,6-tricyanbenzol	22
2.2.	Nukleophile aromatische Substitution	24
2.3.	Nukleophile Substitutionen der Halogenatome in 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol und 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol durch Phenylhydrazin	33
2.3.1.	Umsetzung von 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan- benzol mit Phenylhydrazin	34
2.3.2.	Umsetzung von 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyan- benzol mit Phenylhydrazin	36
2.3.3.	Umsetzung von Chlorpentacyanbenzol mit Phenylhydrazin	38

	Seite
2.3.4. Umsetzung von Brom-2,4,6-tricyanbenzol und Pikrylchlorid mit Phenylhydrazin	39
2.3.5. Umsetzung von 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazon- 2,4,6-tricyanbenzol mit verschiedenen Nukleophilen	42
2.4. Oxidation der Hydrazoverbindungen I bis XII zu den Azoverbindungen XIII bis XXIV	44
3. Eigenschaften der Hydrazo- und Azoverbindun- gen	48
3.1. Dünnschichtchromatographie	48
3.2. Stabilität unter dem Einfluß von Licht und Luft	50
3.3. Spektroskopische Untersuchungen	51
3.3.1. IR-Spektren	51
3.3.2. Elektronenspektren	54
3.3.2.1. Elektronenspektren der Hydrazoverbindungen ..	54
3.3.2.2. Elektronenspektren der Azoverbindungen	55
4. Elektrochemische Eigenschaften der Hydrazo- und Azoverbindungen	67
4.1. Die angewandten Meßmethoden und ihre theore- tischen Grundlagen	67
4.1.1. Gleichstrom(DC)-Voltametrie an der rotieren- den Scheibenelektrode (RDE)	69
4.1.2. Single Sweep (SV) und Cyclische Voltametrie (CV)	74

4.2.	Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und ihre Diskussion	81
4.2.1.	Die elektrochemische Oxidation der Mono-, Bis- und Trishydrazo-Verbindungen	81
4.2.2.	Die elektrochemische Reduktion der Monoazo- Verbindungen	92
5.	Experimenteller Teil	101
5.1.	Elektrochemische Experimente	101
5.1.1.	Leitelektrolyt	101
5.1.2.	Bezugselektrode; Eichung des Bezugspotentials	102
5.1.3.	Zellaufbau und Meßinstrumente	104
5.2.	Allgemeine Methoden	105
5.3.	Herstellung der Verbindungen	107
5.3.1.	Ausgangsprodukte	107
5.3.2.	Die Umsetzung mit Phenylhydrazin	111
5.3.3.	Oxidation der Hydrazoderivate I bis XII	118
6.	Zusammenfassung	130
7.	Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Seitdem die Menschen sich der Stoffe zu ihrer Bekleidung bedienen, ist auch ihr Interesse an Farbstoffen nachweisbar, um den von Natur unansehnlichen Geweben eine Färbung zu verleihen und sie dadurch zu verschönen. Sicher liegt diesem Wunsche eine triebmäßige Nachahmung der Natur zugrunde, welche durch die Farbenpracht in Tier- und Pflanzenwelt dem Menschen ein anfeuerndes Beispiel gibt. So mag die Freude an Farben entstanden sein, die sich ursprünglich in einfachster Weise durch Bemalung von Gegenständen jeder Art äußerte, ja bis zur Tätowierung des eigenen Körpers verstieg.

Um diesem Triebe gerecht zu werden, haben die alten Völker mit großem Aufwand an Scharfsinn und Geduld, neben der Verwendung von Mineralfarbstoffen, Pflanzen ausgesucht, deren Säfte Farbstoffe für die verschiedensten Zwecke liefern konnten. Ein weiterer Schritt war dann der Anbau solcher Pflanzen, welche als Träger wertvoller Farbstoffe erkannt worden waren. So ist uns zuverlässig bekannt, daß die Indigo- wie Krapppflanze schon im frühen Altertum angepflanzt wurden. Und wieviel Geist und Beobachtungsgabe tritt erst bei der färberrischen Verwendung der Purpurschnecke zutage, die den Purpurfarbstoff lieferte, welcher in Bezug auf Pracht und Preis den Vornehmen und Reichen vorbehalten war.

Die Entwicklung der künstlichen organischen Farbstoffe beginnt mit der Entdeckung des "Mauveins" oder "Aniline Purple"

durch W.H.Perkin im Jahre 1856¹⁾. Indessen war dies nicht der erste künstliche Farbstoff, denn bereits 1771 hatte Woulfe bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo die Pikrinsäure erhalten und auf Seide gefärbt. Welter erhielt Pikrinsäure 1799 beim Behandeln von Seide mit Salpetersäure, 1842 wurde sie von Laurent aus Phenol hergestellt.

Es gibt heute eine ungeheure Vielfalt von Farbstoffen unterschiedlicher chem. Natur. Dazu gehören Polymethin-, Triphenylmethan- und Azofarbstoffe; letztere haben wegen ihrer leichten Zugänglichkeit hinsichtlich der Zahl der synthetisierten Verbindungen heute wohl alle anderen Farbstoffklassen zusammen weit überflügelt. Der Grundkörper der Azofarbstoffe, das Azobenzol, wurde schon 1834 von Mitscherlich hergestellt³⁾.

Die wichtigsten Methoden zur Darstellung von Azoverbindungen sollen im folgenden kurz zusammengefaßt werden.

1.1. Diazoverbindungen und Azokupplung

Peter Griess entdeckte die aromatischen Diazoverbindungen zu einem Zeitpunkt, als die heutige organische Chemie eben im Entstehen begriffen war. Seine Arbeit bildete den Ausgangspunkt zur Entwicklung der Chemie der Azofarbstoffe. Damals war die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs eine der

letzten Errungenschaften, die Strukturtheorie, insbesondere diejenige der aromatischen Verbindungen bestand noch nicht. Die Elementaranalyse war fast das einzige Hilfsmittel, das dem Organiker Auskunft über die Natur der isolierten Naturstoffe oder der Produkte chemischer Umsetzungen geben konnte. Griess wählte die Beziehung "Diazo" für seine neuen Körper, weil er ursprünglich der Ansicht war, zwei Wasserstoffatome des Benzolrings seien durch die beiden Stickstoffatome ersetzt worden²⁾.

Die Gründlichkeit und Breite, mit der Griess die Diazoverbindungen bearbeitete, mag wohl die Ursache sein, daß Ch.Nene⁴⁾ in diesem Zusammenhang kaum genannt wird. Nene hat unabhängig und vielleicht sogar schon vor Griess durch Einwirkung nitroser Gase auf Anilin Diazoaminobenzol erhalten.

Zum Erfolg von Griess trug vor allem die Tatsache bei, daß sich praktisch alle aromatischen Amine mit Leichtigkeit in Diazoverbindungen überführen lassen. Die ursprüngliche Methode, mit der Griess Pikraminsäure diazotierte⁵⁾, bestand darin, daß nitrose Gase, hergestellt durch Reduktion von Salpetersäure mit Stärke oder arseniger Säure, in eine alkoholische Lösung des Amins eingeleitet wurden.

Diese Reaktion führte er in der Absicht aus, die Aminogruppe der Pikraminsäure durch einen Hydroxylrest zu ersetzen.

Kolbe hatte Griess auf die entsprechende Umsetzung von Aminobenzoesäure mit nitrosen Gasen aufmerksam gemacht. Da

Kolbe die Einwirkung der nitrosen Gase bei erhöhter Temperatur in Wasser durchführte, entging ihm die intermediär entstehende Diazoverbindung, er erhielt nur das Diazozersetzungsprodukt, die Hydroxybenzoesäure. Daß Griess die Zwischenstufe isolieren konnte, basiert einerseits auf der tieferen Reaktionstemperatur, andererseits darauf, daß die diazotierte Pikraminsäure eine relativ beständige Diazoverbindung ist. Seine Vermutung, die Verwendung von Alkohol anstelle von Wasser sei wesentlich, ist jedoch nach den heutigen Kenntnissen über die Diazozersetzung ohne Bedeutung.

In gewissem Sinne mit der Griess'schen Methode vergleichbar sind diejenigen von Witt⁶⁾ und Möhlen⁷⁾. Witt löst das Amin in konzentrierter Salpetersäure und gibt ein Reduktionsmittel, zum Beispiel Natriummetabisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) zu, um einen der Aminmenge entsprechenden Teil der Salpetersäure in salpetrige Säure überzuführen. Möhlen behandelt eine Lösung von Aniliniumnitrat mit Zink und Säure, wodurch primär das Nitrat-Ion reduziert wird. Diesem Verfahren kommt aber keine praktische Bedeutung zu. Weitere analoge Methoden sind in der Literatur beschrieben⁸⁻¹¹⁾.

Einer Übertragung der Nitritdiazotierungsmethode auf organische Lösungsmittel steht die praktisch fehlende Löslichkeit der Salze der salpetrigen Säure im Wege. Eine Beobachtung von Griess¹²⁾ hat später Knoevenagel¹³⁾ eingehender ausgearbeitet. An Stelle der nitrosen Gase oder Alkali-

nitrat¹⁴⁾ werden Ester der salpetrigen Säure, insbesondere Äthyl- und Amylnitrit als Nitrosierungsmittel verwendet. Damit lassen sich Diazotierungen in Alkohol, Eisessig, Dioxan und anderen Medien durchführen.

Interessant ist eine Patentangabe¹⁵⁾, wonach bei Aminen in Dimethylformamid mit Alkylnitriten ohne Säure über die intermediär entstehenden Diazoverbindungen die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt werden kann.

Die Azoverbindungen sind Verbindungen, in denen die Gruppe $-N=N-$ beiderseits über je ein Kohlenstoffatom an organische Reste gebunden ist: $R-N=N-R'$. Besondere Bedeutung kommt dabei den Stoffen zu, bei denen einer der Reste oder beide aromatisch ist.

Unter den Herstellungsmethoden für diese Verbindungsklasse hat die Azokupplung, das heißt die Reaktion einer aromatischen Diazoverbindung mit einer sogenannten Kupplungskomponente eine überragende Wichtigkeit.

Beim Kupplungsmechanismus handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution¹⁶⁻²¹⁾. Das Diazonium-Ion, welches normalerweise als elektrophiles Reagens auftritt, greift in der (nukleophilen) Kupplungskomponente dasjenige Atom an, das die größte Elektronendichte aufweist. Diazoverbindungen sind verhältnismäßig schwach elektrophile Reagentien. Als Kupplungskomponente sind deshalb nur Verbindungen geeignet, die eine hohe Elektronendichte an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen aufweisen. Brown²²⁾ und

Nelson²³⁾ haben systematische Untersuchungen durchgeführt, nach denen die Erhöhung des "Elektronensaugenden" Charakters eines elektrophilen Reagens nicht nur eine Erhöhung der Substitutionsreaktionsgeschwindigkeit ("Aktivität" in Browns Nomenklatur), sondern zudem eine Verringerung der sogenannten Selektivität bei der Wahl der Substitutionsstelle am nukleophilen Partner zur Folge hat. Es sei jedoch betont, daß für eine verfeinerte Behandlung der Reaktivität der nukleophilen Partikel die Betrachtung der Elektronendichtverteilung allein ungenügend ist.

1.2. Andere Synthesen von Azoverbindungen

Die anderen Bildungsweisen für Azoverbindungen sind jedoch präparativ wichtig für solche Fälle, in denen ein Azokörper hergestellt werden soll, der über eine Azokupplung nicht zugänglich ist.

Rein aliphatische Azoverbindungen lassen sich am einfachsten durch Oxidation der entsprechenden Hydrazine gewinnen. Als Oxidationsmittel können dabei Peroxide, Permanganat, Chromat, in bestimmten Fällen auch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung dienen. Der Grundkörper Azomethan, $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$, ist gasförmig. Die rein aliphatischen und die aliphatisch-aromatischen Azoverbindungen sind farblos oder

schwach gelb gefärbt, so ist zum Beispiel das für Radikalreaktionen verwendete Phenylazomethan ein gelbliches Öl.

Die Bedeutung dieser Azokörper beruht auf ihrem Zerfall in Alkyl- und Phenylradikale (1), sie bilden Katalysatoren zur Auslösung homolytischer Reaktionen.



Azobenzol, die Muttersubstanz der Azofarbstoffe, ist beinahe ein Vierteljahrhundert vor Entdeckung der Diazoverbindungen durch Mitscherlich²³⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Ätzkali auf Nitrobenzol erhalten worden. Die Reduktion von Nitrobenzol führt bekanntlich über Azoxybenzol und Hydrazobenzol schließlich zu Anilin. Reduktion des Azoxybenzols ergibt Azobenzol. Während die saure Nitrobenzolreduktion meist nicht auf den Zwischenstufen aufgehalten werden kann, läßt sich Azobenzol in ätzalkalischem Medium, zum Beispiel mit Zink oder Eisen sowie durch elektrolytische Reduktion gewinnen.

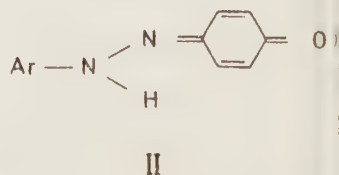
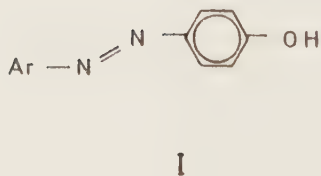
Unter gewissen Bedingungen führt die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Diazoniumsalze nicht wie erwartet zu Hydrazinen, sondern zu Azobenzolderivaten. So erhielt Griess^{24,25)} bei der Einwirkung von Kaliumferrocyanid auf Diazobenzol ein Substanzgemisch, das Azobenzol und Benzolazodiphenyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5$) enthielt. Vorländer und Meyer²⁶⁾ und Hodgson²⁷⁾ untersuchten die Einwirkung von

ammoniakalischem Cuprooxid auf eine Reihe von Diazoverbindungen. Bei einigen Derivaten (z.B. m-Xylidin) ist die Ausbeute an den entsprechenden Azobenzolen recht hoch. Sounders und Waters²⁸⁾ vermuten, daß primär gebildete Arylradikale und daraus gebildete Diarylradikale in Gegenwart eines Reduktionsmittels mit einem Diazonium-Ion reagieren.

Die Herstellung aliphatischer und aromatischer Azoverbindungen durch Oxidation von Aminen ist nach verschiedenen Verfahren möglich^{29,30)}.

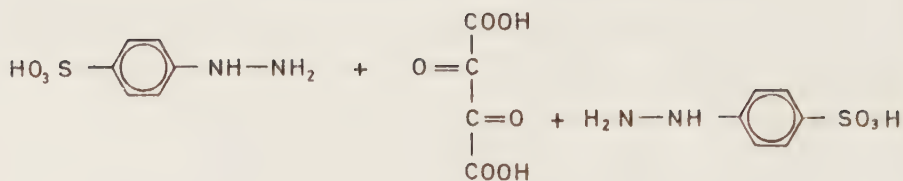
Wichtiger als diese Verfahren sind diejenigen, welche erlauben, unsymmetrische Derivate zu synthetisieren.

Zincke und Bindewald³¹⁾ haben gezeigt, daß 4-Benzolazonaphthol-(1), das bei der Kupplung von Diazobenzol mit α -Naphthol erhalten wird, auch entsteht, wenn man Phenylhydrazin mit 1,4-Naphthochinon umsetzt. Die Methode hat für die Herstellung einiger nur schwer oder gar nicht über die Azokupplung zugänglicher Hydroxyazokörper, so zum Beispiel von 2-Benzolazo-naphthol-(1), Bedeutung.

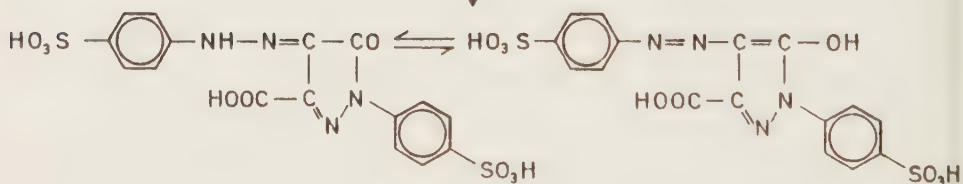
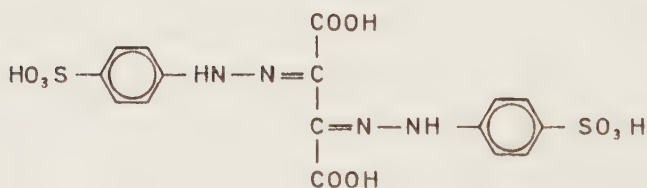


Für die Untersuchungen der Frage, ob die o- und p-Hydroxyazofarbstoffe als solche (I) oder als tautomere Chinonhydrazone (II) vorliegen³²⁾, sind die entsprechenden N-Methylhydrazone wichtig³³⁾.

Auf der Hydrazinmethode basiert die Ziegler'sche Tetrazinsynthese³⁴⁻³⁷⁾. Bei Reaktion von Dihydroxyweinsäure mit 2 Äquivalenten Hydrazin entsteht ein Osazon (Dihydroxyweinsäure reagiert wohl als Diketosäure III), das sofort den Pyrazolonring schließt (2). Ob das Endprodukt als Ketohydrazon (IV), Azoketon (V) oder Hydroxyazoverbindung (VI) vorliegt, ist nicht bekannt. Die Struktur V ist wegen unterbrochener Konjugation unwahrscheinlich.

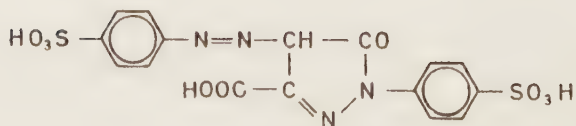


III



IV

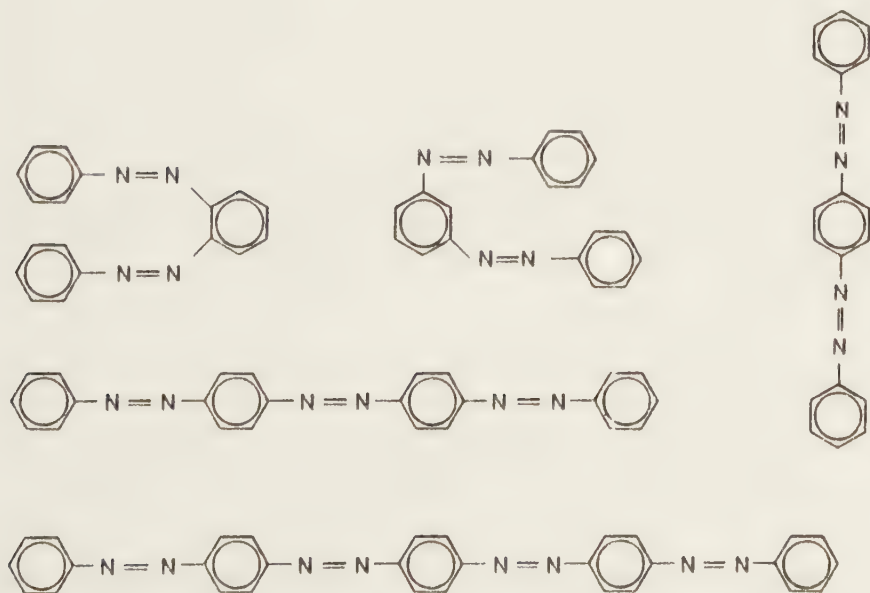
VI



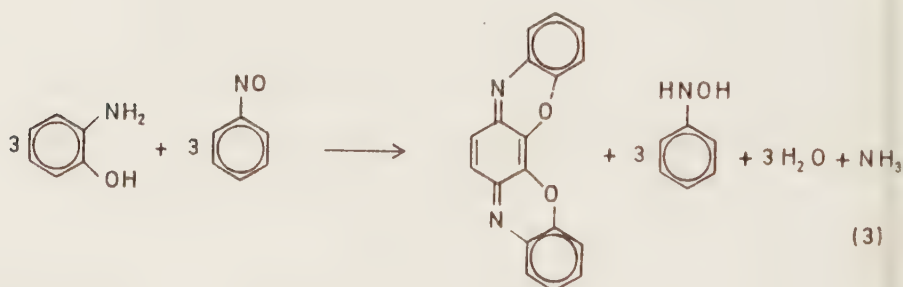
V

Eine weitere Darstellungsweise bildet die Kondensation von Nitrosoverbindungen mit Aminen nach Bamberger^{38, 39)}. Während die Hydrazonebildung der Chinone zur o- oder p-Hydroxyazokörpern führt, sind nach dieser Methode auch Azofarbstoffe mit m-ständiger Hydroxyl- oder Aminogruppe zugänglich.

Zahlreiche Arbeiten von Ruggli und seiner Schule⁴⁰⁾ befassen sich mit der Anwendung dieses Verfahrens. Auf diesem Wege gelangte Ruggli zu den drei isomeren o-, m- und p-Diazobenzolen, zu Tris- und Tetrakisazobenzolen und ihren Substitutionsprodukten. Die Spektren dieser Verbindungen sind von Dahn und V.Castelmur⁴¹⁾ ausgewertet worden.



Entgegen der verbreiteten Ansicht, daß die Kondensation von Nitrosobenzol mit primären Aminen allgemein und glatt zu Azoverbindungen führe, muß betont werden, daß sie offenbar auf die Benzolreihe beschränkt ist. Auch dort sind Mißerfolge möglich. So wirkt Nitrosobenzol auf o-Aminophenole oxidierend, es entstehen teilweise oder ausschließlich Triphendioxazine^{42,43} (3).



Merkwürdigerweise eignen sich Naphthalinderivate nicht für diese Kondensationen. Nach Merian⁴⁴) läßt sich weder Nitrosobenzol mit 2-Naphthylamin noch 2-Nitrosonaphthalin mit Anilin umsetzen.

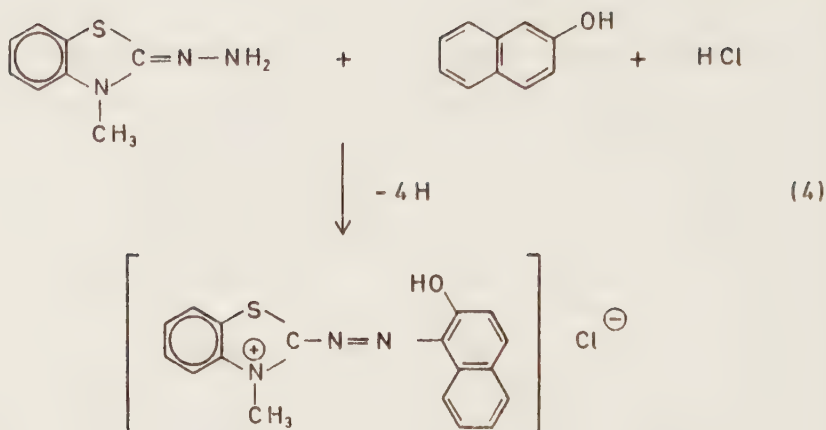
Über eine Methode, um aus Nitrokörpern und Aminen zu Azoverbindungen zu gelangen, berichtet Martynoff⁴⁵). Danach reagiert ein Amin mit Nitrobenzol und Ätznatron bei 170-200°C. Die nicht ganz durchsichtige Reaktion führt in guter Ausbeute zum Azokörper. So wurde aus m-Anisol und Nitrobenzol m-Methoxyazobenzol gewonnen, aus dem mit AlCl_3 m-Hydroxyazobenzol entsteht.

Michaelis^{46,47)} setzte aromatische Amine mit Thionylchlorid zum Thionylaminen um und führte diese mit Phenylhydroxylamin in Azobenzolderivate über. Der Verlauf der Reaktion, bei der Arylsulfaminsäurearylide als Nebenprodukte entstehen, ist nicht klar. Merian^{44,48)} hat diese Reaktion erfolgreich zur Darstellung von 2-Benzolazonaphthol-(3) ausgenutzt, das sich nach keiner der anderen Methoden herstellen ließ.

Die schon seit langem bekannte Umlagerung von Azoxybenzol⁴⁹⁻⁵¹⁾, aus dem durch Lichteinwirkung o-Hydroxyazobenzol, durch konzentrierte Schwefelsäure in der Wärme p-Hydroxyazobenzol entsteht, ist präparativ kaum interessant, da sie nicht zu den direkt unzugänglichen m-Derivaten führt.

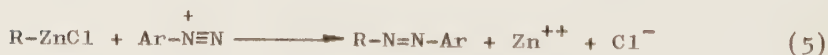
Während alle besprochenen Verfahren im Prinzip schon seit mehreren Jahrzehnten bekannt waren, sind vor kurzem zwei neue Methoden gefunden worden.

Hünig⁵²⁾ hat gefunden, daß eine große Zahl heterocyclischer Hydrazone in Gegenwart von Oxidationsmitteln mit Phenolen, aromatischen Aminen, reaktionsfähigen Methylenverbindungen und ähnlichen Azoverbindungen bildet.



In der Gleichung (4) ist als Beispiel die Reaktion von N-Methylbenzthiazolon-(2)-hydrazon mit β -Naphthol dargestellt. Aus einer kürzlich erschienenen Zusammenfassung⁵³⁾ läßt sich der weite Anwendungsbereich dieser Synthese erkennen.

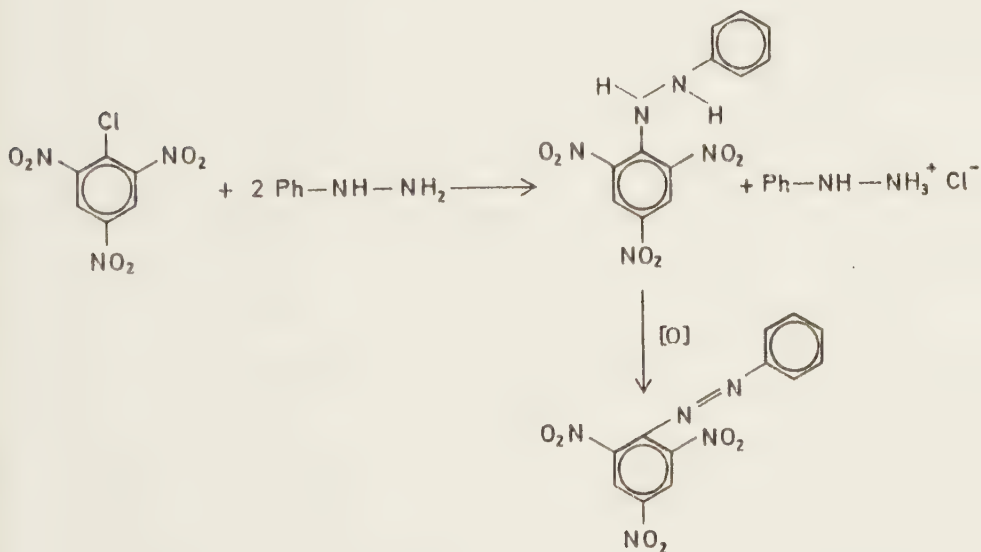
Nach Curtin und Ursprung⁵⁴⁾ erhält man asymmetrische Azoverbindungen durch Umsatz aliphatischer und aromatischer zinkorganischer Verbindungen mit Benzoldiazoniumfluorborat in Äther (5).



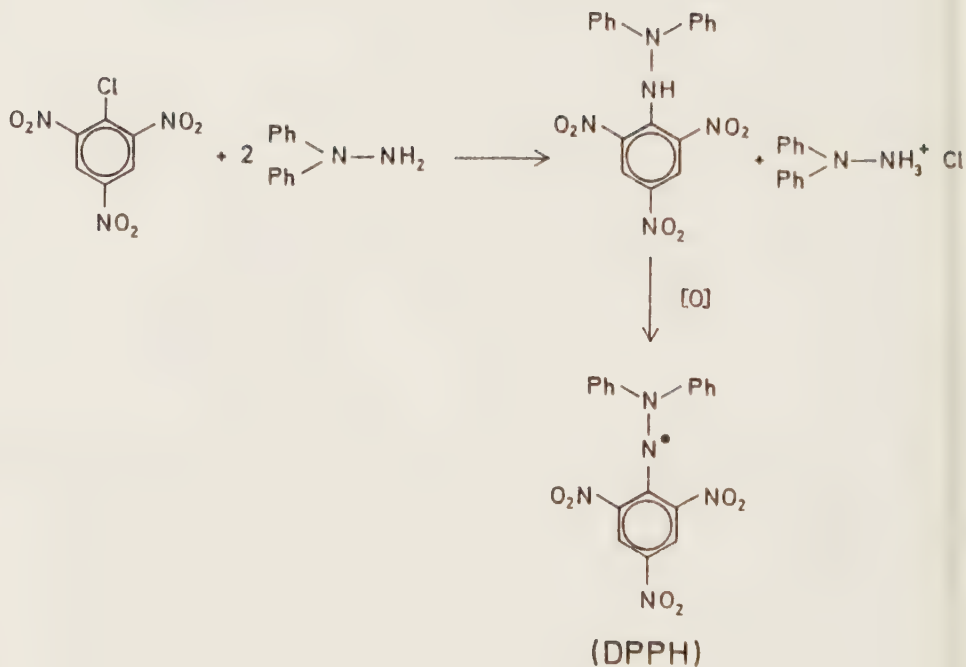
1.3. Nukleophile Substitution des Halogenatoms in Pikrylchlorid

durch Phenylhydrazin und ausschließende Oxidation

E. Fischer⁵⁵⁾ (1878) hat durch Umsetzung von Pikrylchlorid mit Phenylhydrazin in Äthanol das erste substituierte Hydrazin-Derivat erhalten, das durch Oxidation mit Quecksilberoxid (HgO) zu der entsprechenden Azoverbindung führte.



Durch analoge Umsetzung mit N,N -Diphenylhydrazin hat Goldschmidt⁵⁶⁾ (1922) das entsprechende Hydrazin hergestellt, das durch Oxidation mit aktivem Bleidioxid zu einem stabilen freien Radikal (DPPH) führte.



Vier Jahrzehnte danach hat der Arbeitskreis um Wallenfels⁵⁷⁻⁵⁹⁾ die Umsetzung von 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol und 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol mit N,N-Diphenylhydrazin versucht. Es ist gelungen durch diese Umsetzungen stabile Mehrfachradikale der Cyanbenzol-Reihe zu synthetisieren.

Analoge Versuche zur Herstellung von Azoverbindungen wurden bisher nicht unternommen.

1.4. Die Cyankohlenstoff-Chemie

Auch im Bereich des Laboratoriums haben die Nitrile seit Jahren das Interesse der Chemiker erweckt. Es sei nur an die Arbeiten Gay-Lussacs⁶⁰⁾, Wöhlers und Liebig's⁶¹⁾ erinnert. Das manchmal eigenartige Verhalten der Polycyanverbindungen gegenüber den nicht oder einfach substituierten Substanzen - es genügt, Acrylnitril und Tetracyanäthylen zu vergleichen - veranlaßten schließlich Cairns, gereda wegen des Tetracyanäthylens, von einem besonderen Gebiet, der Cyankohlenstoff-Chemie zu sprechen. In zwölf aufeinanderfolgenden Publikationen macht er die Berechtigung dieser Begriffsbildung recht deutlich^{62,63)}. Auch die interessanten biologischen Eigenschaften der Kondensationsprodukte von zum Beispiel Malonitril und seinem Dimeren, 2-Amino-1,1,3-tricyanpropen, sind immer wieder Gegenstand großer Untersuchungen⁶⁴⁾. In einer längeren Arbeit wird die Reaktion von N,S-Diacetyl-cysteamin mit Carbanionen Cyangruppen enthaltender Verbindungen beschrieben und als Modell für enzymatische C-C-Kondensationen angesehen⁶⁵⁾.

Der Arbeitskreis um Wallenfels hat zu diesem interessanten Kapitel der organischen Chemie einige anschauliche Beiträge geliefert⁶⁶⁾. Die Cyanbenzochinone gehören zu den stärksten bekannten Elektronenacceptoren und mit dem Cyananil (Tetracyanbenzochinon) wurde wohl einer der stärksten Acceptoren in charge-transfer-Komplexen überhaupt hergestellt⁶⁷⁻⁶⁹⁾. Im Falle des Tetracyanhydrochinons hat man das Novum, daß sogar ein Hydrochinon als π -Säure mit Acceptoreigenschaften auftreten

kann⁶⁹⁾, das heißt, durch die vier Cyangruppen werden die Donatorfähigkeiten des Hydrochinonsystems überkompensiert.

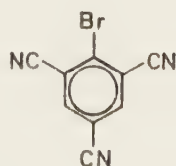
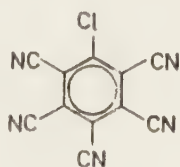
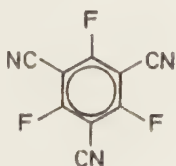
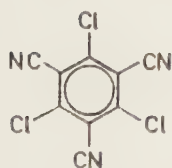
Viele bekannte percyanierte Heteroaromaten^{70,71)} gesellten sich den polycyanierten Benzolderivaten bis zum Hexacyanbenzol⁷²⁾ zu. Auch hier äußert sich die starke Positivierung des Benzolringes in der zunehmend bathochromen Verschiebung der langwelligen charge-transfer-Bande in den Komplexen des gleichen Donors mit Acceptors mit steigender Zahl an Cyansubstituenten. Im gleichen Sinne nimmt die Kondensationsfreudigkeit der Methylygruppen in der Reihe Tricyanmesitylen < Tetracyan-m-Xylol < Pentacyantoluol zu. Ebenso wird die nukleophile Austauschbarkeit von Halogen in Halogencyanbenzolen durch sukzessive Einführung von Nitrilgruppen erhöht, so daß man zum Beispiel in 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol und 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol Verbindungen in der Hand hat, die sich mit genügend starken Nukleophilen ohne Schwierigkeiten dreifach substituieren lassen^{58,73)}.

Aus der Zusammenführung der beiden kurz gestreiften Gebiete, Azoverbindungen und Cyankohlenstoff-Chemie, sowie der Tatsache, daß eine ähnliche Kombination von Qualitäten, wie sie für Nitrogruppen als Substituenten charakteristisch sind, nur bei Cyangruppen wiedergefunden werden⁷⁴⁾, wird die Problematik der vorliegenden Arbeit bereits angedeutet.

Aufgabe dieser Arbeit war es, die Reaktivität von Halogencyanbenzolen gegenüber Phenylhydrazin zu untersuchen, die entstehenden Hydrazoverbindungen zu den entsprechenden Azoverbin-

dungen zu den entsprechenden Azoverbindungen zu oxidieren und beide Substanzklassen bezüglich Reaktivität sowie spektroskopischer und elektrochemischer Eigenschaften zu charakterisieren.

Zur Synthese boten sich folgende Ausgangsprodukte an:



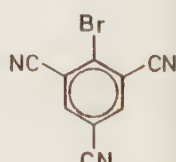
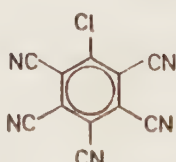
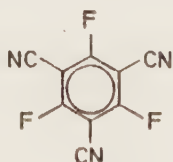
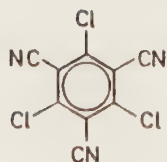
Man erkennt sofort, daß sich bei den Reaktionen mit Phenylhydrazin einerseits, unterschiedliche Reaktivitäten der Halogenatome an den verschiedenen Cyanbenzolkernen abzeichnen sollten und, daß sich andererseits bei Verwendung der Trihalogen-tricyanbenzole neben den Trishydrazo- bzw. Trisazoverbindungen durch Variation der Reaktionsbedingungen eine Vielzahl unterschiedlicher Mono- und Bishydrazo- bzw. Azoverbindungen darstellen lassen sollten.

Die Arbeit sollte damit ein weiterer Beitrag sein zur Chemie der Cyankohlenstoffverbindungen, die im Arbeitskreis Wallenfels mitbegründet wurde und seit Jahren weiterentwickelt wird.

2. Darstellung von Mono-, Bis- und Tris-Hydrazo- und Azoverbindungen

2.1. Darstellung der Ausgangsprodukte

Um die geplanten Untersuchungen in Angriff nehmen zu können, mußten zunächst die Ausgangsprodukte in ausreichender Menge und genügender Reinheit zur Verfügung stehen. Als Reaktionspartner des Phenylhydrazins sollten 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol, 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol, Chlor-pentacyanbenzol und 2,4,6-Tricyan-brombenzol eingesetzt werden.

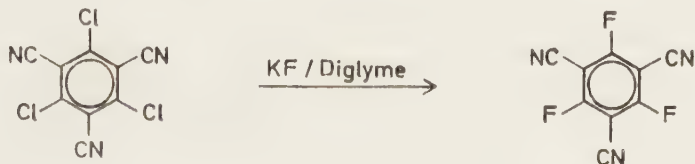


2.1.1. Trichlor-tricyanbenzol

Die Synthese des Trichlor-tricyanbenzols ist von Friedrich⁷⁵⁾ ausgearbeitet und von Witzler⁹³⁾ verfeinert worden. Die Substanz wurde in größeren Mengen von der Fa. Hoechst hergestellt und uns dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

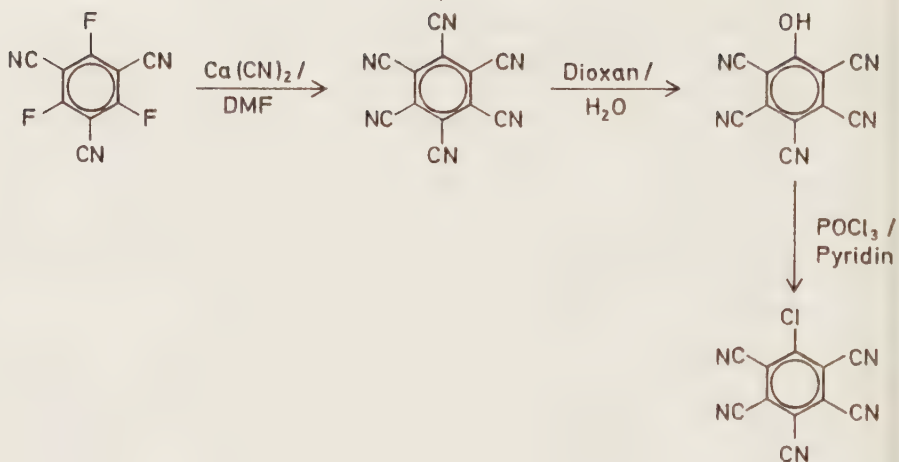
2.1.2. Trifluor-tricyanbenzol

Aus dem Trichlor-tricyanbenzol entsteht durch Halogenaus-
tausch das Fluoranalogue⁷⁶⁾. Das einfachste Verfahren mit
hoher Ausbeute ist die Umsetzung mit Kaliumfluorid in siedenden
Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme). Die Reinigung erfolgt
durch Sublimation.



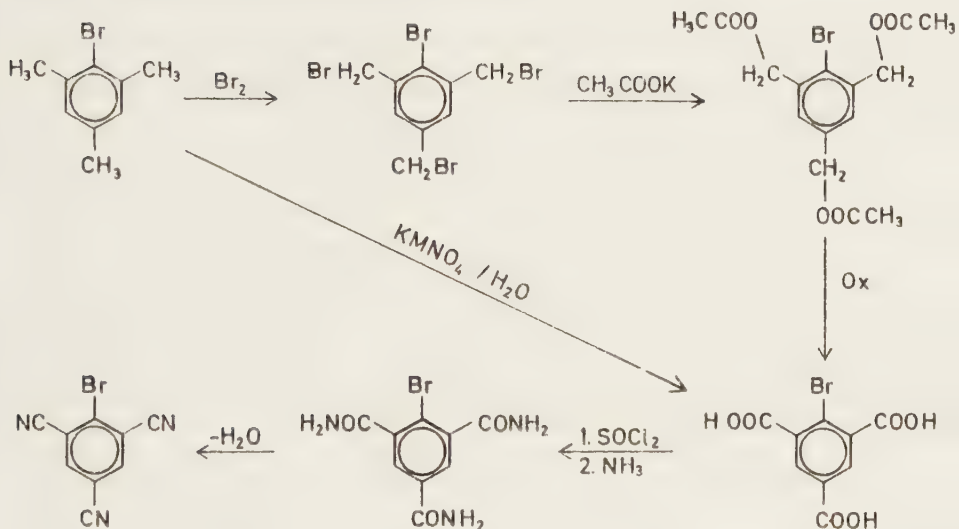
2.1.3. Chlor-pentacyanbenzol

Friedrich und Oeckl haben ausgehend vom Trifluor-tricyanben-
zol durch Umsetzung mit $\text{Ca}(\text{CN})_2$ in DMF ein sehr einfaches
Verfahren zur Darstellung von Hexacyanbenzol beschrieben⁷⁷⁾.
Durch Kochen des Hexacyanbenzols in Dioxan/Wasser entsteht
daraus Pentacyanphenol⁷⁶⁾, das sich nahezu quantitativ durch
Umsetzung mit Phosphoroxidchlorid in Pyridin in Chlor-penta-
cyanbenzol überführen läßt.

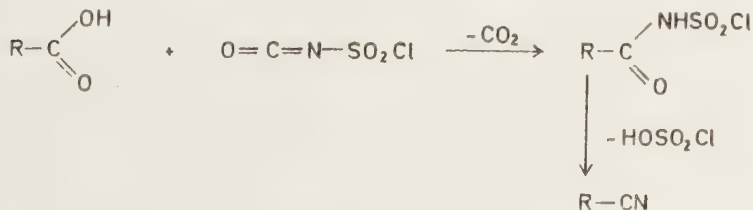


2.1.4. Brom-2,4,6-tricyanbenzol

Zur Darstellung des Brom-2,4,6-tricyanbenzols, ausgehend vom Brommesitylen, wird in der Literatur⁷⁶⁾ der Weg über die Seitenkettenbromierung empfohlen (s.folgendes Schema). Von der direkten Oxidation der Methyl- zu Carboxylgruppen mit Kaliumpermanganat wird dagegen abgeraten, da sie zeitraubend ist, nur geringe Variationen erlaubt, die Aufarbeitung, Abtrennung und Reinigung des Reaktionsprodukts schwierig ist und nur geringe Ausbeuten liefert. Wir konnten jedoch zeigen, daß bei Verwendung von Wasser an Stelle von Aceton als Reaktionsmedium (in Analogie zur Oxidation von Chlor- und Fluormesitylen^{78,79)} die Bromtrimesinsäure nach Extraktion mit Diisopropyläther in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit als schneeweißes Pulver erhalten werden kann.



Versuche, den zweiten Teil des Reaktionsweges, die Überführung der Carbonsäure in das Nitril durch ein Eintopfverfahren zu vereinfachen, waren dagegen erfolglos. Nach einer Patenschrift⁸⁰⁾ lassen sich Carbonsäuren mit Chlorsulfonyl-isocyanat zu N-Chlor-sulfonyl-amiden umsetzen, die ohne Isolierung durch Zusatz von Dimethylformamid, N-Acetylmorpholin, Lactamen, α -Pyrrolidone u.a. unter Abspaltung von Chlorsulfonsäure die Nitrile ergeben. Die Methode ist auch für mehrbasische Carbonsäuren beschrieben.



Die negativen Ergebnisse im Falle der Bromtrimesinsäure können in erster Linie auf die Schwer- bzw. Unlöslichkeit der Verbindung in den in Frage kommenden Lösungsmitteln zurückgeführt werden. Auch die Verwendung des Reagenz selbst als Reaktionsmedium brachte nicht den gewünschten Erfolg.

Durch die verbesserte Bromtrimesinsäuredarstellung gelang es die Ausbeute an Brom-tricyanbenzol erheblich zu steigern. Sie liegt, berechnet über alle Stufen, bei 55 % (gegenüber 18 % bzw. 9 % bei dem längeren Weg über die Seitenkettenbromierung).

2.2. Nucleophile aromatische Substitution

Bei nucleophilen aromatischen Substitutionen wird ein Substituent durch ein nucleophiles Reagenz ersetzt.

Liegt nur die auszutauschende Gruppe am aromatischen Ring vor, so erfordert die nucleophile Substitution allerdings recht drastische Bedingungen (z.B. KOH- oder KCN-Schmelze bei der Umsetzung mit aromatischen Sulfonsäuren) oder es handelt sich um Spezialreaktionen, wie z.B. die Bucherer-Reaktion, die über einen Additions-Eliminierungsmechanismus abläuft oder die Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen, die als Zwischenprodukte Aryne aufweisen, also nach einem Eliminierungs-Additionsmechanismus verlaufen.

In der Regel handelt es sich jedoch um Aromaten, die außer der zu ersetzenden Gruppe einen oder mehrere aktivierende Substituenten aufweisen.

Die Reaktionen werden eingeteilt in monomolekulare (S_N1Ar) und bimolekulare (S_N2Ar) aromatische Substituenten.

Die Substitutionen nach dem S_N1Ar -Mechanismus sind relativ selten, es gehören z.B. dazu die Zersetzung von Diazoniumsalzen. Weitaus häufiger sind die Reaktionen nach dem S_N2Ar -Mechanismus, zu denen sicherlich auch die von uns durchgeführten Umsetzungen von Tricyan-aktivierten Halogenbenzolen mit Phenylhydrazin gehören.

Mechanismus der bimolekularen nukleophilen aromatischen

Substitution

Die Nukleophilie des entstehenden Reagenzes

Meistens handelt es sich bei bimolekularen aromatischen Substitutionen um Reaktionen zweiter Ordnung, wobei die Geschwindigkeit von der Nukleophilie des Reagenzes abhängt.

Jedes Nukleophil ist nach der Lewis'schen Definition eine Base. So sollte eine gewisse Parallelität zwischen Basizität und Nukleophilie erwartet werden.

Dies wird auch ungefähr beobachtet, wenn man Nukleophilie mit gleichem Hetroatom vergleicht. Werden jedoch Verbindungen mit verschiedenen Zentralatomen verglichen, so zeigen sich starke Unterschiede, z.B. reagiert das Thiophenolation mit Butylbromid über 1000 mal schneller als das basische Phenolation⁸¹⁾.

Der Grund liegt in den unterschiedlichen Definitionen der beiden Begriffe. Bei der Basizität handelt es sich um eine typische Gleichgewichtsreaktion, also um eine thermodynamische Größe, bei der Nukleophilie dagegen um die Reaktivität gegenüber einem positivierten Kohlenstoffatom unter Bildung einer kovalenten σ -Bindung, d.h. also um eine kinetische Größe.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Nukleophilitätsreihen aufzustellen (z.B. von Swain und Scott⁸²⁾), sie sind jedoch zumindest auf ein Lösungsmittel beschränkt. Bei Änderung der Solvatationsverhältnisse lassen sich die Verhältnisse zum Teil völlig umkehren, d.h. der Reaktionsmechanismus ändert sich.

Die Austretende Gruppe am Aromat

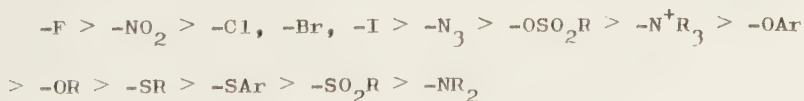
Für die Reaktivität der Halogenderivate bei S_N2Ar -Reaktionen gilt eine umgekehrte Reihenfolge als bei Substitutionen am gesättigten Kohlenstoff: Am reaktivsten sind hier die Fluor-, am wenigsten die Jodverbindungen. So wurden in der Umsetzung von 4-Nitro-1-halogenbenzolen mit Natriumäthylat folgende

relative Geschwindigkeitskonstanten (bei 91°C) festgestellt⁸³⁾.

$$F : Cl : Br : I = 3100 : 13,6 : 11,8 : 1$$

Der auffallend große Unterschied im Verhalten von aromatischen Fluorderivaten in S_N2Ar -Reaktionen und von aliphatischen Fluorverbindungen in S_N2 -Substitutionen kann als Folge der hohen Polarität, jedoch schwachen Polarisierbarkeit der C-F-Bindung erklärt werden. Bei S_N2 -Prozessen ist die begrenzte Polarisierbarkeit für die niedrige Reaktivität verantwortlich. In aromatischen nukleophilen Substitutionen ist dagegen eher die Polarität der C-F-Bindung maßgebend, die den nukleophilen Angriff am Kohlenstoff wesentlich erleichtern kann.

Nach Bunnett und Zahler⁸⁴⁾ ist die Reihenfolge der Abgangsgruppen nach ihren Beweglichkeiten in S_N2Ar -Reaktionen wie folgt:



Die Aktivierende Gruppe am Aromat

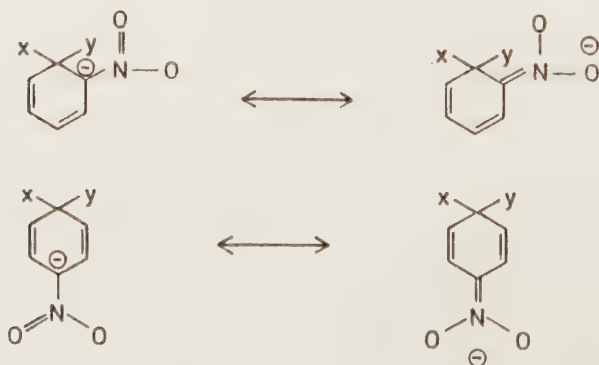
Sehr charakteristisch für bimolekulare Substitution ist die Tatsache, daß sie durch Substituenten gefördert werden, die eine negative Ladung vom Reaktionszentrum an sich heranziehen können. Oft wird z.B. die nukleophile Substitution durch Nitrogruppen in o- bzw. p-Stellung zu dem zu ersetzenden Substituenten erleichtert.

Die Nitrogruppe entzieht den o- und p-Stellungen die Elektronenladung am stärksten, d.h. die Nitrogruppe fördert die nukleophile Substitution in den o- und p-Stellungen.

Nach Bunnett und Zahler^{84,85)} ist die bimolekulare aromatische nukleophile Substitution ein zweistufiger Prozeß, in dem zuerst ein metastabiles, negativ geladenes Zwischenprodukt gebildet wird. Das aromatische System wird im nächsten Schritt durch Abspaltung des ursprünglichen Substituenten X (als X^-) wieder ausgebildet.

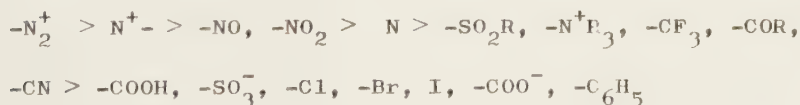


Elektronenziehende Substituenten, besonders diejenigen mit einem M-Effekt, können das negativ geladene Zwischenprodukt, vor allem von o- oder p-Stellungen aus, stabilisieren.



Aus den wenigen beschriebenen Beispielen scheint jedoch eine o- bzw. p-stehende Diazoniumgruppe einen mindestens gleich starken beschleunigenden Einfluß wie die Nitrogruppe auszuüben. In 1-Nitro-2-naphthalindiazoniumchlorid, wo beide diskutierte Gruppen in einer gegenseitigen o-Stellung vorliegen, wurde bei der Umsetzung mit Kaliumthiocyanat die Nitro- und nicht etwa die Diazoniumgruppe ersetzt, was auf eine Überlegenheit der letzteren im Aktivierungsvermögen (in Stabilisierung des Übergangszustandes) hinweisen könnte¹⁰⁰⁾.

Aber auch manche anderen o- bzw. p-Substituenten können die S_N-2Ar -Substitution erleichtern. Bunnett und Zahler⁸¹⁾ haben sie nach ihrem abnehmenden aktivierenden Einfluß in folgende Reihe eingeordnet. Bei den letzten Gliedern dieser Reihenfolge ist der aktivierende Einfluß allerdings nur sehr schwach.

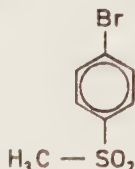


Die Bedingungen, unter denen die einzelnen Substitutionen erreicht wurden, zeigen einmal mehr, daß der aktivierende Einfluß von Nitrilgruppen bei nukleophilen aromatischen Substitutionen wesentlich geringer ist, als der von Nitrogruppen, obwohl sich die beiden Funktionen in den Werten ihrer Feldwirkung nur geringfügig unterscheiden⁷⁴⁾. Die Substitution von Pikrylchlorid durch Phenylhydrazin erfolgt vergleichsweise in Äthanol-Lösung in 30 min in der Kälte, wobei sich die Lösung stark erwärmt⁵⁵⁾. Dieses Verhalten ist mit den Werten in Übereinstimmung, die für die Geschwindigkeit der

Reaktion von p-substituierten Brombenzol-Derivaten mit Piperidin gefunden wurden⁸⁶⁾.



k/k_{NO_2} 1
(99°C in Benzol)



0,053



0,031

Die Ursache dürfte die geringere Fähigkeit der Nitrilgruppen sein, dipolare Resonanzstrukturen zu bilden^{87,88)}.

Die Lösungsmittelleffekte

Bei heterocyclischen Reaktionen kommt der Solvatisierung eine wichtige Rolle zu. Sie setzt die für Substitutionsprozesse nötige Aktivierungsenergie in flüssiger Phase stark herab, so daß die Reaktionen unter relativ milden Bedingungen ablaufen können. Diese entscheidende Aufgabe der Lösungsmittel wirft natürlich die Frage auf, inwieweit der Reaktionsverlauf von der Art der Solvatisierung und diese wiederum von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Es sei gleich gesagt, daß dies eine komplexe Frage ist, deren zahlreiche Aspekte trotz konzentrierter Bemühungen noch nicht abgeklärt worden sind.

Eine allgemeine Lösungsmittelleffekt-Theorie wurde von Hughes und Ingold⁸⁹⁾ auf Grund der Polarität aufgestellt. Sie basierte auf folgenden Vorstellungen:

- a) Das Ausmaß der Solvatisierung hängt sowohl von der Natur der zu solvatisierenden Partikel als auch von der des Lösungsmittels ab.
- b) Ein polareres Lösungsmittel besitzt für elektrisch geladene (oder dipolare) Partikeln ein größeres Solvatisierungsvermögen als ein weniger polares Solvens.
- c) Bei gleichem Lösungsmittel nimmt das Ausmaß der Solvatisierung mit steigender spezifischer Ladung der zu solvatisierenden Partikel zu; umgekehrt bei kleinerer oder zerstreuterer Ladung ist die Solvatisierung schwächer.
- d) Die Polarität des Lösungsmittels wurde dabei hauptsächlich nach seinem molekularen Dipolmoment beurteilt, wobei auch noch die "Dichte der Abschirmung" des Dipols berücksichtigt wurde; bei der stark dipolaren $\text{H}-\text{O}-$ Gruppe ist z.B. diese Abschirmung am kleinen Wasserstoffatom sehr "dünn", und darum sind hydroxylhaltige Lösungsmittel (Wasser, niedermolekulare Alkohole) unter die polarsten Lösungsmittel eingereiht worden.

Vorausgesetzt, daß zwischen den Ausgangskomponenten und dem Übergangszustand ein Gleichgewicht besteht, sollte nach Hughes und Ingold ein polares Lösungsmittel die Aktivierungsenergie des Prozesses dann herabsetzen (und so die Reaktion beschleunigen), wenn der Übergangszustand polarer als die Ausgangskomponenten ist, d.h. wenn eine höhere oder konzentriertere

elektrische Ladung besitzt; er sollte dann besser als die Edukte solvatisiert werden. Ist dagegen die Ladung im Übergangszustand kleiner oder zerstreuter, wird der Übergang zu einem polareren Lösungsmittel eine noch bessere Solvatisierung der Edukte relativ zum Übergangszustand mit sich bringen und dadurch die Aktivierungsenergie erhöhen (und die Reaktion verlangsamen).

Bei einem anionischen Nukleophil und elektronentralem Substrat ist die negative Ladung im Übergangszustand zerstreuter als im Ausgangszustand des Systems und ein Wechsel vom unpolaren Lösungsmittel bedeutet - im Sinne der Hughes-Ingold'schen Lösungsmitteltheorie - eine geringe Verlangsamung der Reaktion. Dies gilt jedoch nur für protische polare Lösungsmittel (z.B. Methanol). In aprotischen polaren Medien (z.B. Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, Tetramethylensulfon, Acetonitril, Nitromethan) verlaufen manche S_N2 -Ar-Substitutionen bis 10^5 mal schneller als in Methanol⁹⁰⁾. In aprotischen polaren Lösungsmitteln wird das anionische Nukleophil viel weniger stark, der aktivierte Komplex der Substitution dagegen etwas besser solvatisiert als in protischen Medien, wodurch die Differenz der freien Enthalpien des Übergangszustandes und des Ausgangssystems (d.h. die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion) herabgesetzt wird.

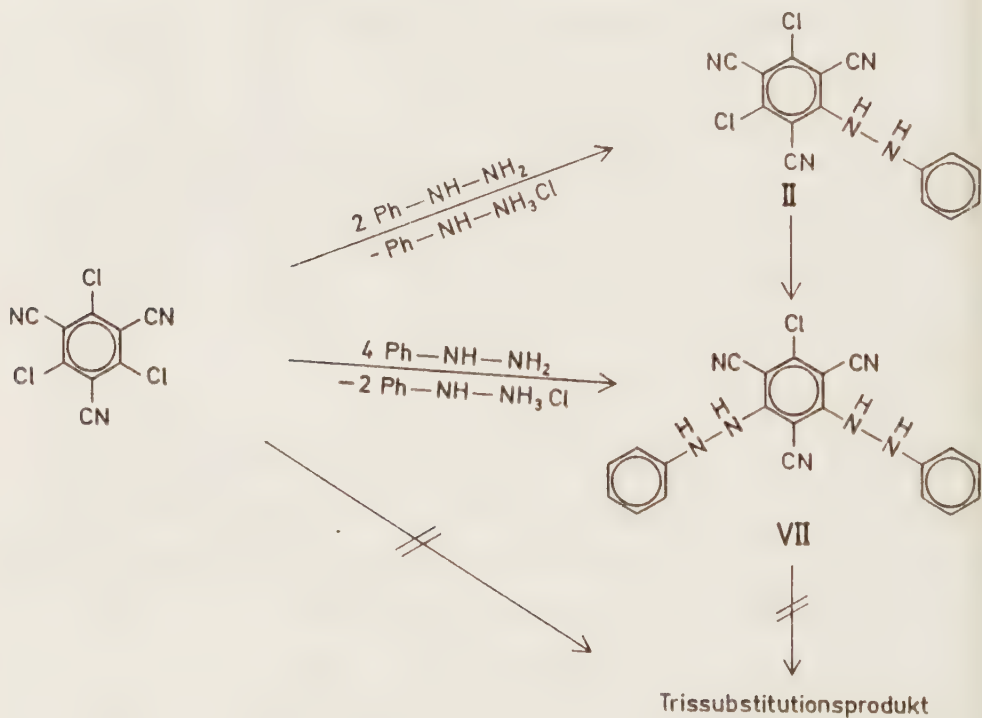
2.3. Nukleophile Substitutionen der Halogenatome in 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol und 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol durch Phenylhydrazin

In mehreren Arbeiten^{56-58,72)} konnte gezeigt werden, daß sich die Halogenatome im Trichlor-tricyanbenzol und Trifluor-tricyanbenzol partiell oder vollständig durch verschiedene Nukleophile ersetzen lassen. Dabei ist eine deutliche Reaktivitätsabstufung einerseits zwischen den Halogenatomen am gleichen Reaktanten und andererseits zwischen den beiden Verbindungen selbst zu beobachten, in denen Fluor schon unter milderen Bedingungen und durch Reaktionspartner geringerer Nukleophilie substituiert wird als Chlor.

Diese Befunde kann man mit Vorteil nutzen zur Darstellung von Mono-, Bis- und Tris-Hydrazobenzolen durch Substitution der Halogenatome mit Phenylhydrazin, wobei die Reaktionsverhältnisse entsprechend variiert werden (Konzentrationsverhältnisse, Polarität der Lösungsmittel, Temp., Druck).

2.3.1. Umsetzung von 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol
mit Phenylhydrazin

Die durchgeführten Reaktionen sind im folgenden Schema zusammengefaßt:



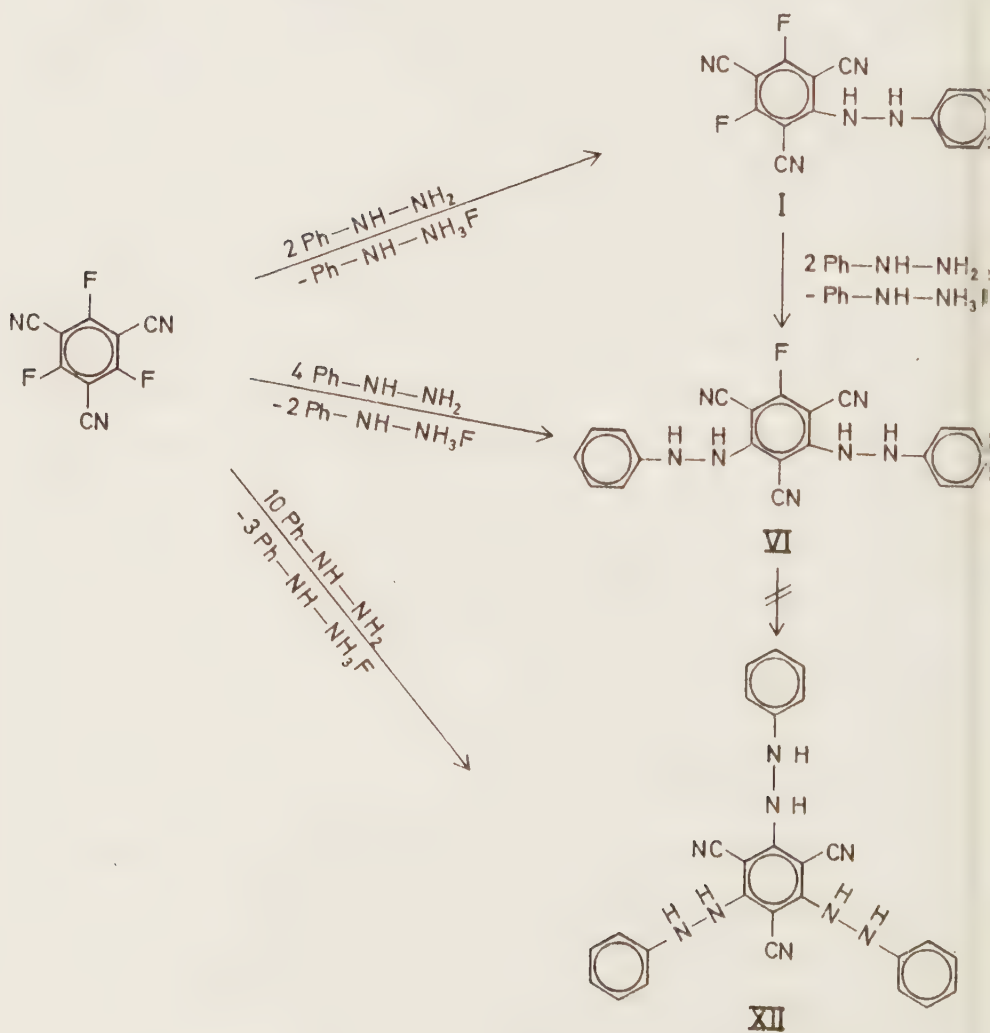
Die Monosubstitution erfolgt im relativ unpolaren Benzol in der Siedehitze bei einem Verhältnis der Reaktionspartner Trichlortricyanbenzol : Phenylhydrazin von 1:2, die Disubstitution in siedendem Acetonitril bei einem Komponentenverhältnis von 1:4.

Alle drei Chloratome ließen sich bisher unter keinen Bedingungen durch Phenylhydrazin substituieren. Die Reaktionspartner wurden in einem Verhältnis von 1:6 bis 1:10 ohne oder mit Triäthylamin in Acetonitril, in Diäthyläther oder Dimethylformamid auch unter Druck stundenlang ohne Erfolg erhitzt. Auch die Anwendung von Kupfer(I)Chlorid als Katalysator⁹¹⁾ in höher siedenden Alkoholen, was die dreifache Substitution durch Anilin ermöglicht hatte⁷³⁾, führte nicht zum Ziel.

Es ist bemerkenswert, daß die schwach gelben Lösungen des Trichlortricyanbenzol nach Zugabe der ersten Tropfen Phenylhydrazin-Lösung eine kräftige dottergelbe Farbe annehmen, die sich mit fortschreitender Umsetzung wieder aufhellt. Möglicherweise führt die intensive Farbe von einem vorgelagerten π - oder sogar σ -Komplex vom Meisenheimer⁹¹⁾-Typ her, wie er z.B. auch bei der nukleophilen Reaktion von Pentacyananisol mit NaCN bzw. Hexacyanbenzol mit NaOCH_3 als farbiges Zwischenprodukt nachgewiesen wurde⁷⁶⁾.

2.3.2. Umsetzung von 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol mit

Phenylhydrazin



Zur Mono- und Disubstitution wurden die gleichen Lösungsmittel wie bei Trichlor-tricyanbenzol verwendet. Die Reaktionen laufen allerdings unter erheblich milderen Bedingungen ab. So wird die Monosubstitution bei 10-15°C durch Zutropfen verdünnter Lösungen durchgeführt. Auf diese Weise kann die leicht eintretende Disubstitution vermieden werden. Das Disubstitutionsprodukt wird in Acetonitril bei Raumtemperatur hergestellt, wobei eine leichte Erwärmung der Acetonitrillösung auftritt. Erst am Ende der Reaktion wird zur Vervollständigung der Umsetzung zur Siedehitze erwärmt.

Im Gegensatz zum Trichlor-tricyanbenzol ließen sich alle drei Halogenatome durch Phenylhydrazin substituieren. Allerdings sind dabei recht drastische Bedingungen notwendig. Man löst 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol in einem relativ kleinen Volumen Acetonitril und läßt es mit der zehnfachen molaren Menge Phenylhydrazin in einem Bombenrohr unter Stickstoff bei 134°C (2 atm.) reagieren.

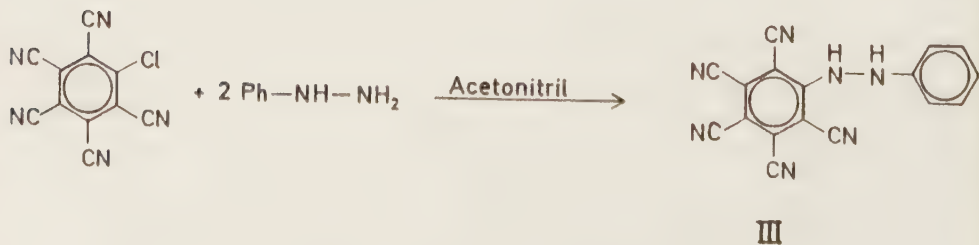
Die Umsetzung von 1,3-Difluor-5-phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (I) mit Überschuß an Phenylhydrazin in Acetonitril liefert nur 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI). Es ist uns trotz drastischer Bedingungen nicht gelungen, das Fluoratom in VI durch einen Phenylhydrazinrest zu ersetzen. Die Verbindung VI blieb dabei immer unverändert.

Dies könnte dadurch erklärt werden, daß 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol einen dreifachen vorgelagerten π - oder sogar σ -Komplex vom Meisenheimer-Typ⁹²⁾ mit Phenylhydrazin bei

höheren Konzentrationen und drastischen Bedingungen (Bombenrohr) bildet, was zu der entsprechenden Trissubstitution bevor durch HF-Elimination das aromatische System wieder hergestellt ist. Geht man von der Bishydrazoverbindung (VI) aus, könnte es sein, daß die beiden Phenylhydrazo-Reste als basische Substituenten eine weitere Komplexbildung verhindern.

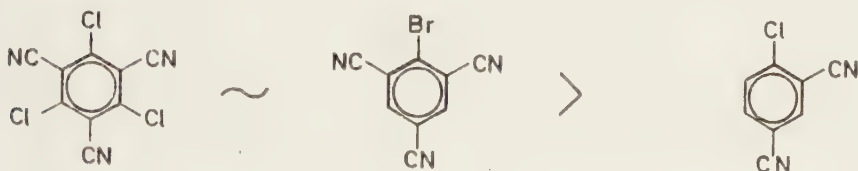
2.3.3. Umsetzung von Chlorpentacyanbenzol mit Phenylhydrazin

Das Halogenatom in Chlorpentacyanbenzol läßt sich leicht durch stark nukleophile Reagentien wie z.B. Azid- oder Alkoholationen substituieren⁷⁶⁾. Auch mit Phenylhydrazin läuft die Reaktion unter relativ milden Bedingungen ab. Nach viertägigem Rühren der Komponenten in Acetonitril läßt sich das Phenylhydrazo-pentacyanbenzol als violettes Kristallpulver in ca. 70%iger Ausbeute isolieren.



2.3.4. Umsetzung von Brom-2,4,6-tricyanbenzol und Pikrylchlorid mit Phenylhydrazin

Frühere Arbeiten⁹³⁾ hatten folgende Reaktivitätsabstufung für die Halogencyanbenzole gegenüber nukleophilen Reagentien ergeben:



Die Aktivierung des Bromatoms in Brom-2,4,6-tricyanbenzol soll so groß sein, daß auf seine Verwendung zur Tricyanphenolierung reaktiver —SH— oder —NH_2 -Gruppen hingewiesen wurde⁹³⁾. Danach war zu erwarten, daß die Substitution mit Phenylhydrazin auf keine Schwierigkeiten stoßen würde. Das experimentelle Ergebnis steht jedoch dazu im Widerspruch, denn erst nach 48-stündigem Kochen in Acetonitril/Dimethylformamid unter Zusatz von Triäthylamin kann das Phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (IV) in guter Reinheit isoliert werden.



Da die Unterschiede zwischen Chlor und Brom als Austrittsgruppe in der Regel minimal sind⁸¹⁾, läßt die Reaktions-

trägheit von Brom-2,4,6-tricyanbenzol nur den Schluß zu, daß auch die beiden m-ständigen Chloratome im Trichlor-tricyanbenzol zur Reaktivität des Moleküls bei nukleophiler Substitution einen wesentlichen Beitrag leisten.

Auch die Reaktivität des Pikrylchlorids ist im Vergleich zum Bromtricyanbenzol wesentlich höher. Die Substitution des Chlors mit Phenylhydrazin⁵⁵⁾ erfolgt bei Raumtemperatur in Äthanol unter Erwärmung, mit einer Reaktionsdauer von ca. 30 min. Dies steht in Übereinstimmung mit den auf S. 30 geschilderten Unterschieden der Aktivierung durch NO_2 und CN .

In der folgenden Tabelle sind die Reaktionen tricyanaktivierter Halogenbenzole im Vergleich zum Pikrylchlorid nochmals zusammengestellt.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Bedingungen für Substitutionsreaktionen

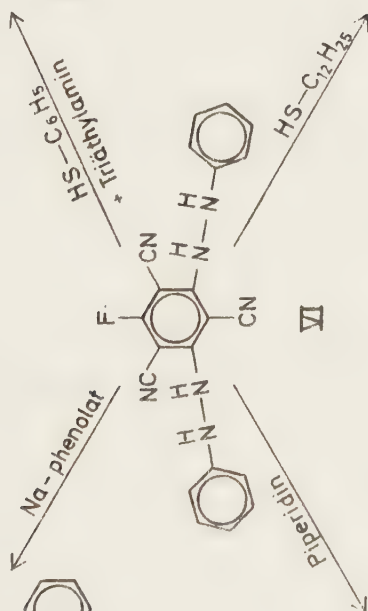
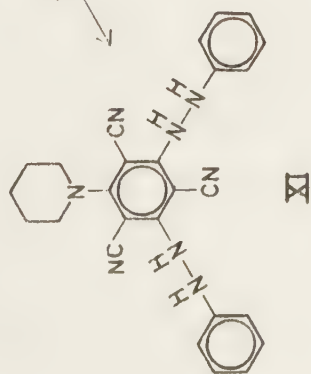
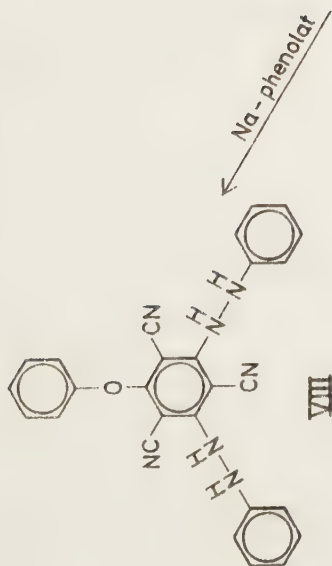
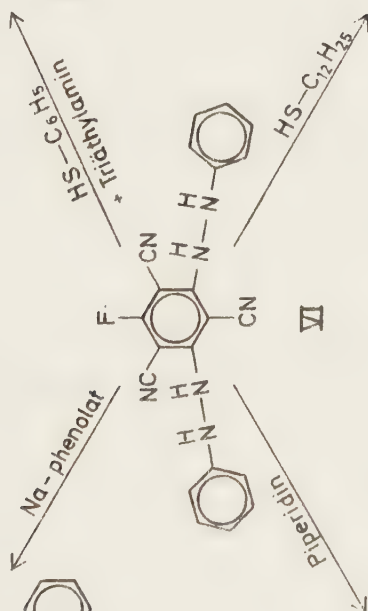
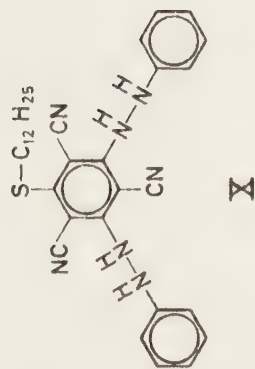
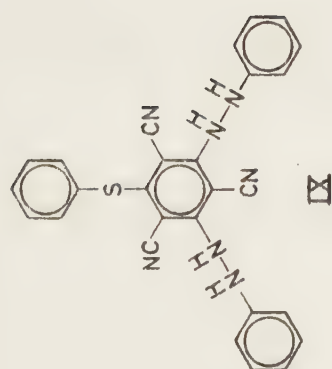
Ausgangs- produkt	1,3,5-Trifluor-2,4,6- tricyanbenzol	1,3,5-Trichlor- 2,4,6-tricyanbenzol	Brom-2,4,6- tricyan- benzol	Chlor- pentacyan- benzol	Pikryl- chlorid
	Monosubst.	Disubst.	Trisubst.	Monosubst.	Disubst.
Umsetzung zu	I	VI	XII	II	VII
	II	IV	III	IV	V
Lösungs- mittel	Benzol	Aceto- nitril	Aceto- nitril	Benzol	Acetonitril/ DMF + Tri- äthylamin
Tempera- tur	8h 10-15°C + 24h Raumtemp.	30min Raumtemp. + 4h Siede- hitze	Bomben- rohr bei 134°C (2atm)	Siede- hitze	Siedehitze
Gesamt- reaktions- dauer (h) +	32	4,5	5	5-6	6
Ausbeute (%)	78	75	25	94	75
				48	96
					1/2
				72	69
					97

+) Bis dünnsschichtchromatographisch kaum noch Substart nachgewiesen werden kann

2.3.5. Umsetzung von 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-
tricyanbenzol mit verschiedenen Nukleophilen

Im Gegensatz zum Chloratom in 1-Chlor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VII) läßt sich das Fluoratom in 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI) relativ leicht nukleophil substituieren mit $\text{NaO-C}_6\text{H}_5$, $\text{HS-C}_6\text{H}_5$, $\text{NaS-C}_{12}\text{H}_{25}$ oder Piperidin. Man kommt so zu einer Reihe von Bisphenylhydrazoderivaten, die sich nur in einem Substituenten unterscheiden. Die durchgeführten Reaktionen sind in folgendem Schema zusammengefaßt (s.S.43).

Mit Na-Phenolat in siedendem Acetonitril unter Stickstoff erhält man 1-Phenoxy-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VIII). Das Fluoratom kann auch durch Thiolationen substituiert werden. Man erhält die Thioaryl- oder Thioalkylhydrazine (IX) und (X). Bei Thiophenyl genügt der Zusatz von Triäthylamin als Base, während die aliphatischen Thiole vorher mit Natriumäthylat in Thiolat übergeführt werden müssen. Auch durch Piperidin kann das Fluoratom substituiert werden. Man erhält das Piperidino-hydrazin (XI).



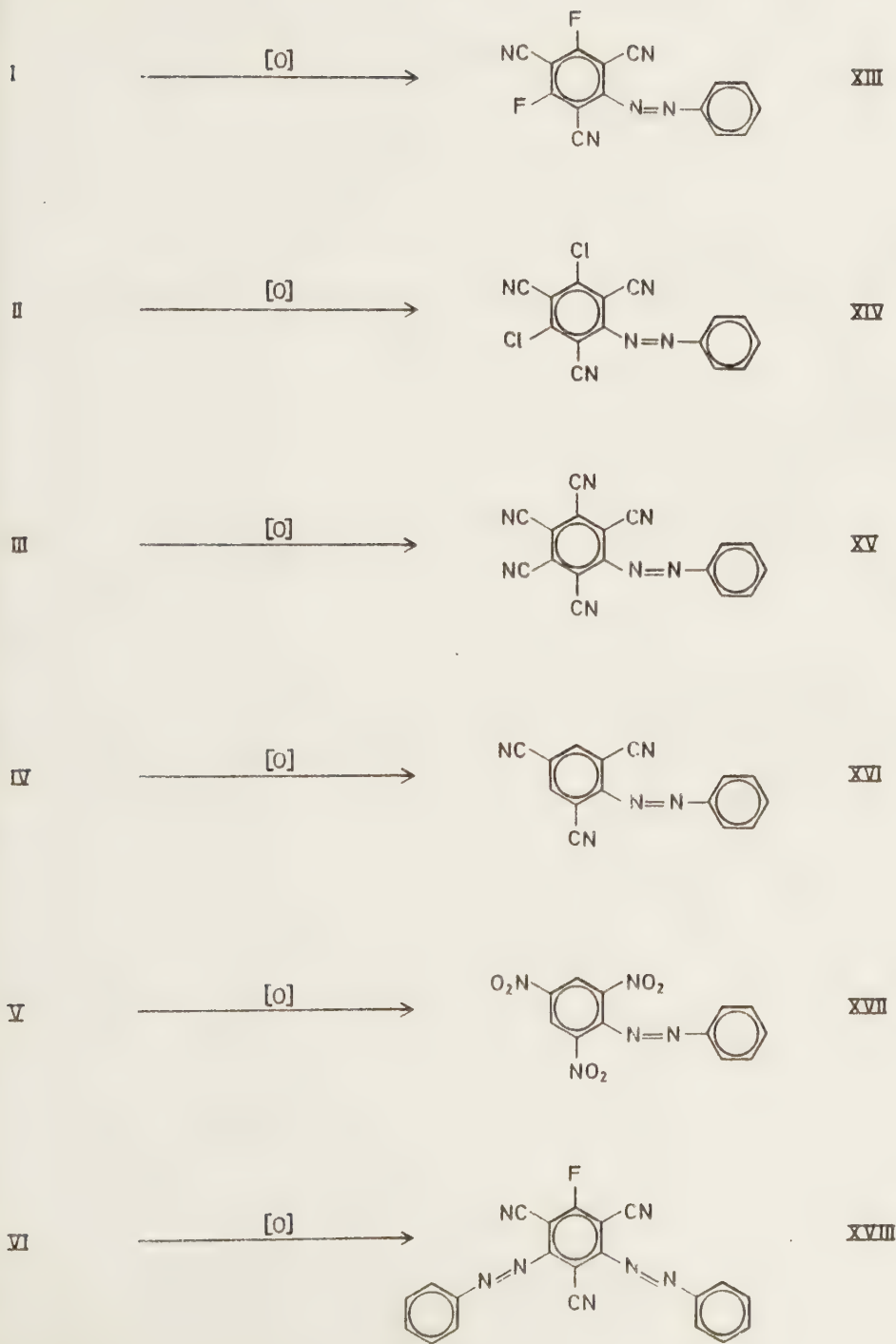
2.4. Oxidation der Hydrazoverbindungen I bis XII zu den Azoverbindungen XIII bis XXIV

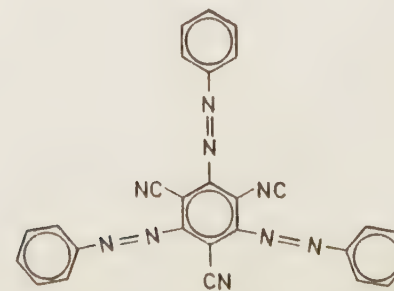
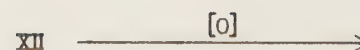
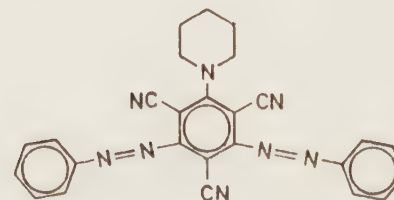
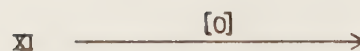
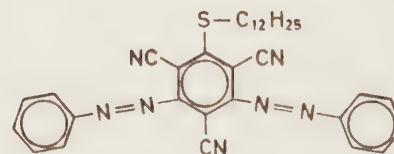
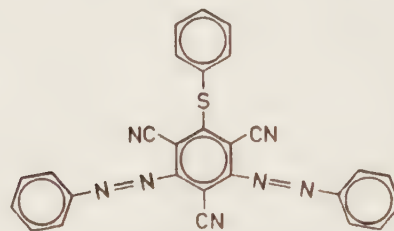
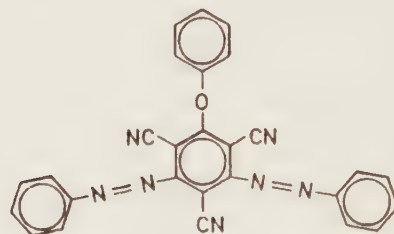
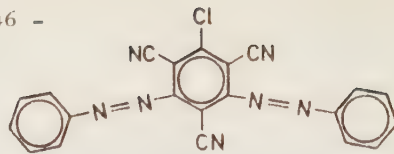
Zur Oxidation von Hydrazinderivaten und anderen Stickstoffverbindungen sind verschiedene Oxidationsmittel in der Literatur empfohlen⁹⁴⁻⁹⁷⁾, dazu gehören z.B. Luftsauerstoff⁹⁴⁾, Schwermetalloxide^{94,96)}, oder die als besonders wirksam beschriebene Kombination Bleitetraacetat/Bortrifluorid-Äthanol⁹⁷⁾.

Wegen einer möglichen Säureempfindlichkeit haben wir zur Oxidation der Hydrazobenzole I-XII Bleioxid gewählt, das zur Darstellung von Diphenylhydrazylen schon vielfach Verwendung fand⁵⁶⁻⁵⁷⁾.

Das Bleidioxid ist nach einer Vorschrift von Kuhn und Hammer⁹⁸⁾ in besonders aktiver Form herstellbar. Nach den Angaben der Autoren beträgt der Wirkungsgrad nach 15 Stunden noch 95 % und nach 7 Tagen noch 89-92 %.

Die Umsetzungen verlaufen heterogen, wobei die Verbindungen I bis XII in trockenem Aceton gelöst, mit einem Überschuß (10-30fach) an frischem PbO_2 bei Raumtemperatur gerührt werden, Zur Bindung von Wasser wird außerdem frisch geglühtes Natriumsulfat zugegeben. Man erhält in allen Fällen tief rote Lösungen, aus denen nach dem Abfiltrieren des Bleidioxids, Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation die entsprechenden Azoverbindungen erhältlich sind.





Die Elementaranalysen der Hydrazo- und Azoverbindungen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt, sie entsprechen den angegebenen Bruttozusammensetzungen. Es ist bemerkenswert, daß auch bei der Oxidation der Hydrazoderivate IX und X nur die Abspaltung der vier Wasserstoffatome an den Hydrazostickstoffen erfolgt, dagegen keine Oxidation am Sulfidschwefel eintritt.

Die Reaktionszeit bei der Oxidation der Phenylhydrazo-Verbindungen hängt von der Zahl der Phenylhydrazoreste ab. So benötigt die Oxidation der Monophenylhydrazo-Verbindungen (I bis V) 180 min., die der Bisphenylhydrazo-Verbindungen (VI bis XI) 90 min. und die der Trisphenylhydrazo-Verbindung (XII) nur 8 min.

Darüberhinaus konnten wir beobachten, daß zur Bildung der Trisazo-Verbindung eher ein weniger aktives Bleidioxid von Vorteil ist, denn man erhält dann praktisch ein von Nebenprodukten freies Reaktionsprodukt (Dünnschichtchromatographie); offenbar bleibt die Oxidation mit hochaktivem Bleidioxid zumindest teilweise nicht auf der Azostufe stehen.

3. Eigenschaften der Hydrazo- und Azoverbindungen

3.1. Dünnschichtchromatographie

Bei der dünnschichtchromatographischen Reinheitsprüfung erwiesen sich alle Verbindungen nach mehrmaligem Umkristallisieren als einheitlich, unabhängig davon, ob die Chromatogramme nach der Fluoreszenzminderung in kurzwelligen UV oder nach der Entwicklung mit Joddampf oder konzentrierter Schwefelsäure beurteilt wurden. Als Lösungsmittel wurden Benzol/Methanol 9:1 (v/v) und Benzol/n-Heptan/Acetonitril 3:2:1 (v/v/v) verwendet, als Plattenmaterial MERCK Fertigplatten, Kieselgel F₂₅₄ mit einer Schichtdicke von 0,25 mm.

In der Reihe (I, VI, XII bzw, XIII, XVIII, XXIV) Mono-, Bis- und Trissubstitutionsprodukt nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit mit dem Substitutionsgrad ab. Als analytisches Merkmal sind in Tabelle 2 die R_F -Werte angegeben. Durch Verwendung der im Handel erhältlichen bereits beschichteten Dünnschichtplatten ist eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit möglich.

Tabelle 2: R_F -Werte der Verbindungen I bis XXIV

Verbin- dung	R_F -Wert (L I)	R_F -Wert (L II)	Verbin- dung	R_F -Wert (L I)	R_F -Wert (L II)
I	0.20	0.14	XIII	0.63	0.32
II	0.24	0.19	XIV	0.67	0.34
III	0.22	0.13	XV	0.24	0.16
IV	0.16	0.10	XVI	0.66	0.30
V	0.68	0.35	XVII	0.69	0.42
VI	0.20	0.07	XVIII	0.61	0.16
VII	0.22	0.09	XIX	0.62	0.16
VIII	0.24	0.07	XX	0.31	0.16
IX	0.30	0.09	XXI	0.76	0.14
X	0.40	0.19	XXII	0.86	0.56
XI	0.28	0.10	XXIII	0.38	0.19
XII	0.44	0.06	XXIV	0.39	0.05

L I = Benzol/Methanol 9:1 (V/V)

L II = Benzol/n-Heptan/Acetonitril 3:2:1 (V/V/V)

3.2. Stabilität unter dem Einfluß von Licht und Luft

Soweit bisher festgestellt werden konnte, sind die Mono-, Bis- und Trisazo-Verbindungen (XIII bis XXIV) in kristalliner Form bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Nach monatelangem Stehen in verschlossenen Flaschen bei Raumtemperatur sind die Verbindungen dünn-schichtchromatographisch von frisch hergestellten Präparaten nicht zu unterscheiden. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden im sichtbaren und ultravioletten Bereich bleiben ebenfalls unverändert. Auch Lösungen der roten oder violetten Verbindungen zeigen nach Wochen kaum eine Extinktionsabnahme im Elektronen-Spektrum.

Auch die Mono-, Bis- und Trishydrazo-Verbindungen (I bis XII) sind in kristalliner Form bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Die Lösungen dieser Verbindungen färbten sich jedoch nach einigen Tagen rötlich. Dünnschichtchromatographisch und Elektronenspektroskopisch kann nachgewiesen werden, daß die Hydrazoverbindungen mit Luftsauerstoff zum Teil zu den entsprechenden Azo-Verbindungen oxidiert werden.

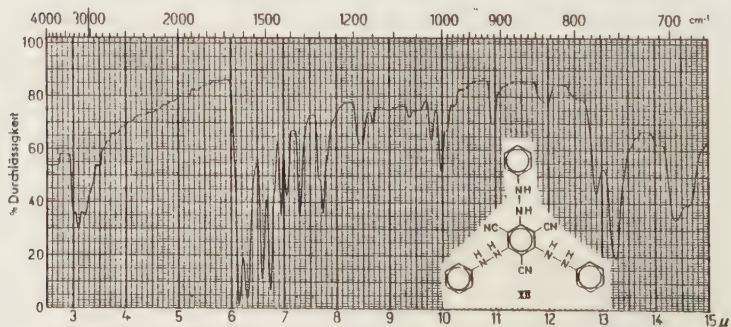
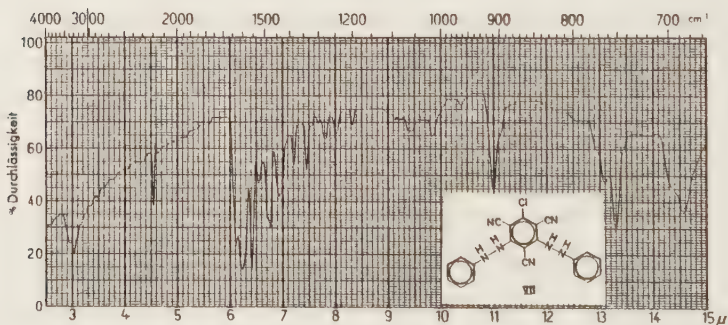
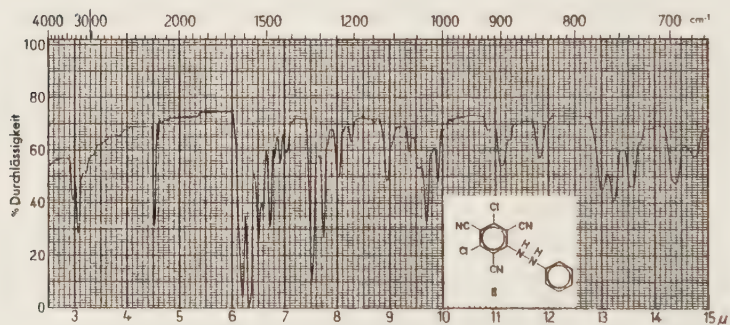
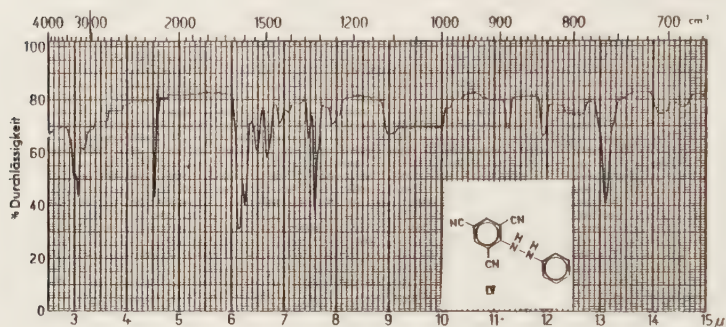
3.3. Spektroskopische Untersuchungen

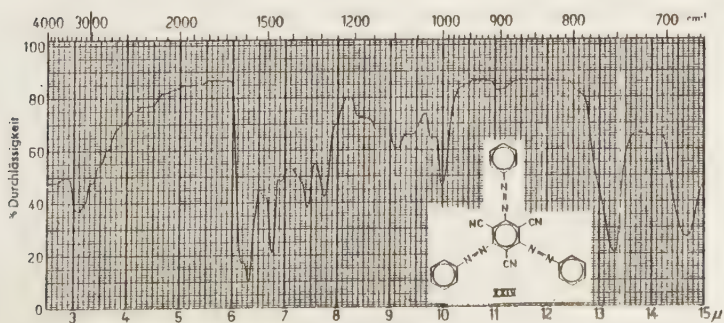
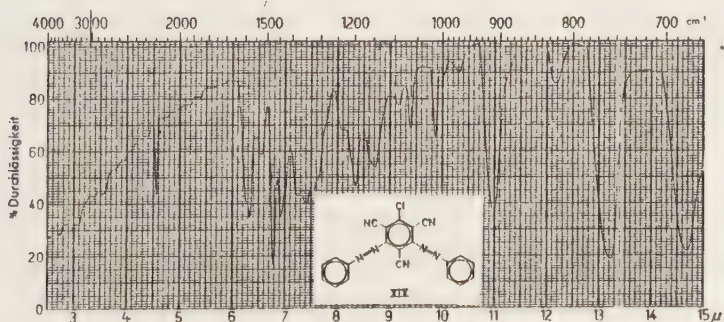
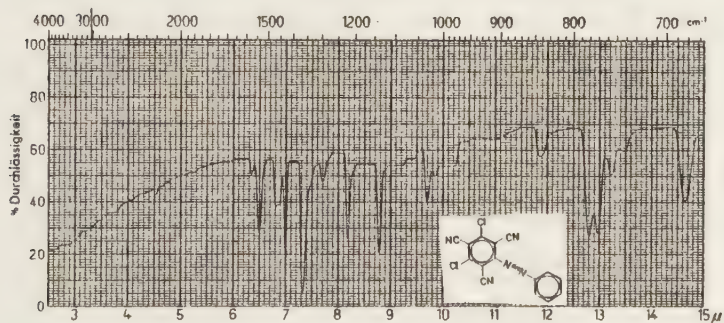
3.3.1. IR-Spektren

Zwischen den IR-Spektren der Hydrazo-Verbindungen und denen ihrer korrespondierenden Azo-Verbindungen bestehen starke Unterschiede. Beweisend für die gelungene Oxidation im erwarteten Sinne ist das Fehlen der NH-Valenzschwingungsbande bei ca. 3220 cm^{-1} in den IR-Spektren der Azo-Verbindungen. Wenig charakteristisch ist dagegen die -N=N- Schwingung, sie tritt als schwache Bande bei ca. $1630\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$ auf.

Bemerkenswert ist das Verschwinden der charakteristischen Nitrilbande bei der Trishydrazo- und der Trisazo-Verbindung. Dies steht jedoch in Einklang mit dem, was andere Autoren^{75,76,83,99)} über IR-spektroskopische Befunde hochsymmetrischer Cyan-Verbindungen berichtet haben.

IR-Spektren einiger neu dargestellter Verbindungen





3.3.2. Elektronenspektren

Die Elektronenspektren wurden in Dichlormethan in einem Konzentrationsbereich von $2,5 \cdot 10^{-5}$ - $5,0 \cdot 10^{-5}$ Mol/L aufgenommen. Das Lambert-Beersche Gesetz wird erfüllt, eine Konzentrationsabhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten wurde nicht festgestellt. Das heißt, daß die Verbindungen nicht assoziieren.

3.3.2.1. Elektronenspektren der Hydrazoverbindungen

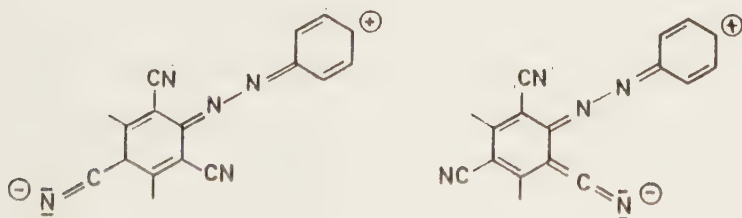
(s. Abb. 1 u. Tab. 3)

Beim Übergang von den Mono- (I-V) über die Bis- (VI-XI) zur Trishydrazoverbindung (XII) sind deutliche Änderungen bezüglich Zahl, Lage und Intensitäten der Banden in den Elektronenspektren zu beobachten. Bei allen monosubstituierten Verbindungen I-V sind drei mehr oder weniger deutlich getrennte Absorptionsmaxima festzustellen, wobei die längstwellige Bande in Abhängigkeit von den beiden weiteren Substituenten am Tri-cyanbenzolring bis deutlich in den sichtbaren Bereich verschoben sein kann (s. Tab. 3). Alle disubstituierten Verbindungen VI-XI ergeben dagegen charakteristische zweibandige Spektren im UV-Bereich (s. Tab. 3). Das Trisubstitutionsprodukt zeigt nur noch eine relativ kurzwellige Absorption bei 278 mμ, allerdings von höherer Intensität.

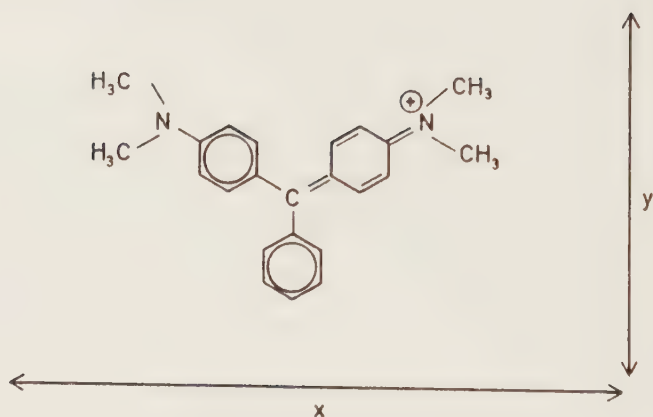
3.3.2.2. Elektronenspektren der Azoverbindungen

(s. Abb. 2 u. Tab. 4)

Im Gegensatz zu den Mono-, Bis- und Trishydrazoverbindungen zeigen die entsprechenden Azoderivate in ihren Elektronenspektren insbesondere im langwelligen Bereich gewisse Ähnlichkeiten. Die Monoazoverbindungen (XIII-XVII) ergeben alle recht breite langwellige Banden, die teilweise strukturiert sind. Bei den Bisazoverbindungen (XVIII-XXIII) und dem Trisazoprodukt (XXIV) ist die Aufspaltung deutlicher, man erhält zwei recht lagekonstante langwellige Maxima. Möglicherweise handelt es sich um zwei verschiedene Chromophore im Molekül, die weitgehend unabhängig voneinander angeregt werden und formal durch folgende Konjugationssysteme beschrieben werden können:



Ähnliches wurde bei Malachitgrün festgestellt. Von Lewis und Bigeleisen¹⁰¹⁾ ist durch Bestimmung der Polarisierungsrichtungen am Beispiel des Malachitgrüns der Grund für zwei Banden im Sichtbaren in der verschiedenen Ausdehnung des Konjugationssystems in zwei räumlich unterschiedenen Richtungen gefunden worden.



Die längerwellige Bande entspricht der Anregung in der X-Richtung (623 mμ). Die geringere Länge des Konjugationssystems in der Y-Richtung bewirkt eine Bande bei kürzeren Wellenlängen (423 mμ)¹⁰²⁾. Gestaltet man das Molekül durch Einführung einer weiteren Dimethylamino-Gruppe in p-Stellung des unsubstituierten Phenylrings symmetrisch, wird das Spektrum wegen Entartung der beiden Anregungszustände einbandig. Im Kristallviolett erscheint bei etwas kürzeren Wellenlängen (590 mμ) eine Bande von etwa doppelter Extinktion der X-Bande des Malachitgrüns¹⁰³⁾. Die kurzwellige Verschiebung wird offenbar durch die Möglichkeit zur Ausbildung dreier gleichwertiger energieärmerer Ammoniumstrukturen bewirkt, die den Grundzustand mehr stabilisieren als den ersten Anregungszustand. Auch die einleuchtende Erklärung der Doppel- bzw. Einbandigkeit der α- bzw. γ-Dihydropyridin-Spektren¹⁰⁴⁾, gestützt auf röntgenographische Untersuchungen¹⁰⁵⁾, zeigt die Fruchtbarkeit einer derartigen Betrachtungsweise.

Das vorhandene Tatsachenmaterial kann noch in anderer Weise interpretiert werden: Es ist denkbar, daß für beide Absorptionen im Sichtbaren das gleiche chromophore System verantwortlich ist, dessen Übergangsmoment entlang verschiedener Achsen des Elektronensystems liegen¹⁰⁶⁾. Die Richtigkeit einer derartigen Erklärung für zahlreiche farbige Substanzen konnte von H.Kuhn et al.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾ durch die Messung des Dichroismus von gestreckten Folien, die den zu untersuchenden Farbstoff enthielten, experimentell bewiesen werden.

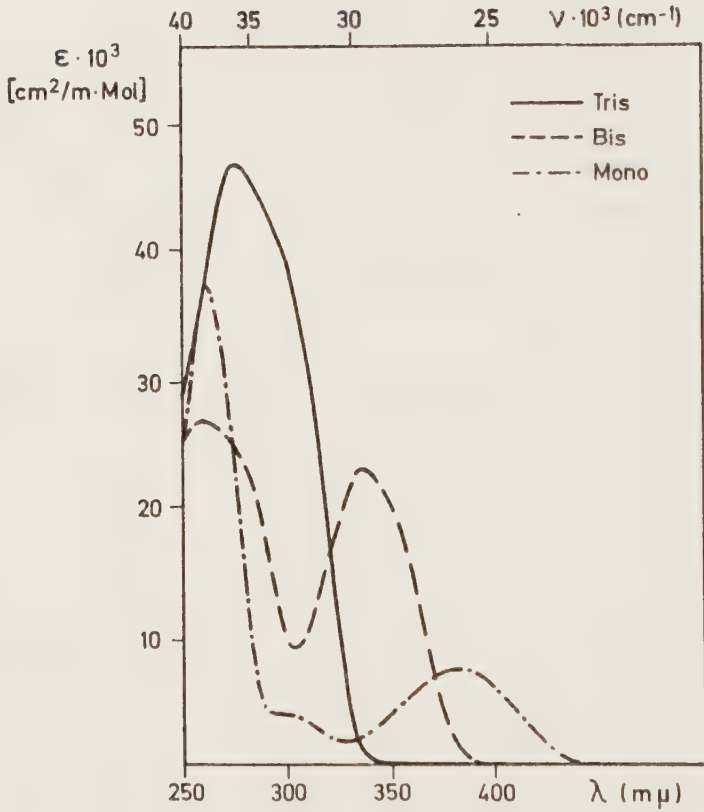


Abb. 1: Elektronen-Spektren der Mono-, Bis- und Tris-hydrazoverbindungen I, VI und XII in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

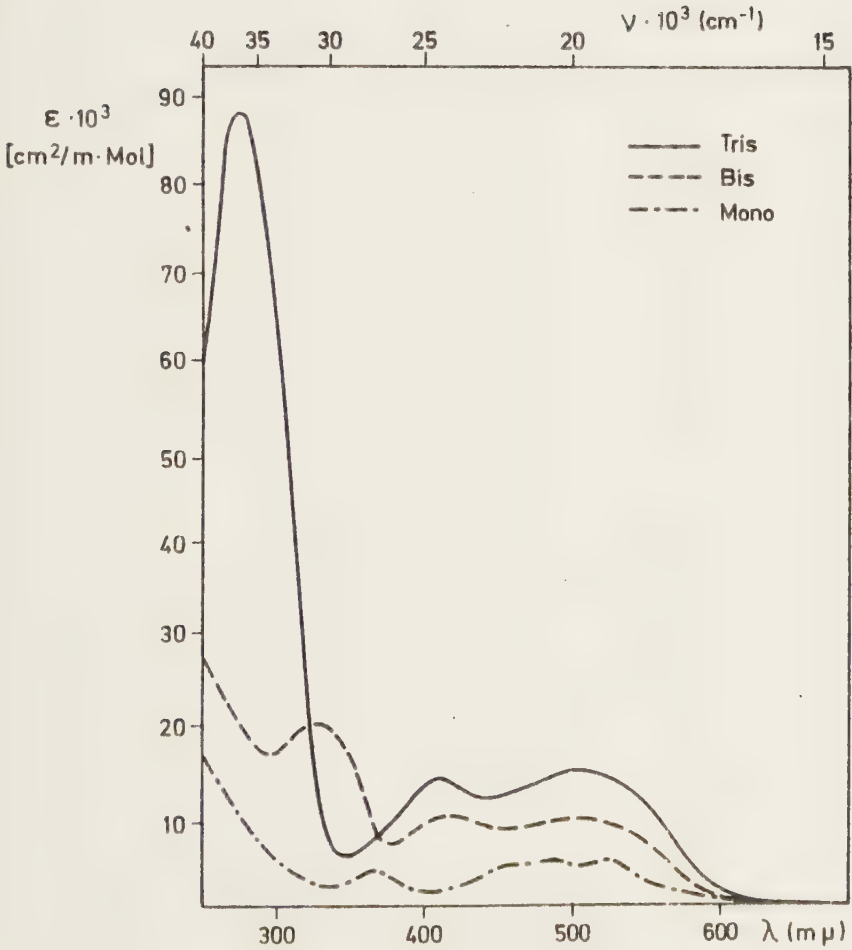


Abb.2: Elektronen-Spektren der Mono-, Bis- und Tris-azoverbindungen XIII, XVIII und XXIV in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Tabelle 3: Elektronenspektroskopische Daten der Monohydrazo-
Verbindungen (I-V) in Dichlormethan bei Raum-
temperatur im Bereich von 250-800 mμ

Verbin- dung	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ (cm^2/mMol)	ν (cm^{-1})	E_T (Kcal/Mol)
I	377	7.66	26525	75.86
	300 ^{a)}	3.78	33333	95.33
	258	38.64	38750	110.85
II	414	1.50	24155	69.08
	319 ^{a)}	1.08	31348	89.66
	277	9.43	36101	103.25
	260	8.52	38462	110.00
III	485	3.41	20618	58.97
	408 ^{a)}	5.25	24510	70.10
	310	2.58	32258	92.26
	279	2.36	35842	102.51
IV	402	6.58	24876	71.14
	303 ^{a)}	5.19	33003	94.39
	269	36.9	37175	106.32
V	-	-	-	-
	319	14.48	31348	89.66
	250	13.56	40000	114.40

a) Schulter

Fortsetzung Tabelle 3: Elektronenspektroskopische Daten der
Bis- (VI-XI) und Trishydrazo-Verbindungen XII in
Dichlormethan bei Raumtemperatur im Bereich von
250-800 mμ

Verbin- dung	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ (cm^2/mMol)	ν (cm^{-1})	E_T (Kcal/Mol)
VI	342	21.70	29239	83.63
	264	25.40	37879	108.33
VII	358	21.88	27933	79.89
	268	31.40	37313	106.72
VIII	355	17.05	28169	80.56
	273	24.60	36630	104.76
IX	378	20.74	26455	75.66
	269	31.70	37175	106.32
X	374	21.14	26738	76.47
	269	28.93	37175	106.32
XI	352	23.40	28409	81.25
	280	29.60	35714	102.14
XII	278	46.7	35971	102.88

Tabelle 4: Elektronenspektroskopische Daten der Monoazo-Verbindungen (XIII-XVII) in Dichlormethan bei Raumtemperatur im Bereich von 250-800 m μ

Verbin- dung	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)	ν (cm ⁻¹)	E _T (Kcal/Mol)
XIII	522	5.23	19157	54.79
	486	5.18	20576	58.84
	460 ^{a)}	4.80	21739	62.17
	370	3.80	27027	77.30
XIV	513	4.80	19493	55.75
	463 ^{a)}	4.40	21598	61.77
	359	4.50	27855	79.63
XV	520	2.72	19230	55.00
	424	3.15	23585	67.45
	353 ^{a)}	3.64	28328	81.02
	309	14.62	32362	92.56
	267	15.20	37453	107.12
XVI	538	29.76	18587	53.16
	503	29.60	19880	56.86
	478 ^{a)}	21.50	20920	59.83
	287	15.25	34843	99.65
XVII	450	1.14	22222	63.56
	332	19.63	30120	86.14
	260	10.12	38460	110.00

a) Schulter

Fortsetzung Tabelle 4: Elektronenspektroskopische Daten der Bis- (XVIII-XXIII) und Trisazo-Verbindungen XXIV in Dichlormethan bei Raumtemperatur im Bereich von 250-800 mμ (B) Breit-Peak)

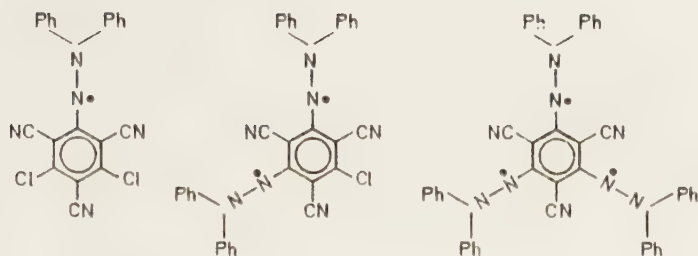
Verbindung	$\lambda_{\max}$ (mμ)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)	(cm. ⁻¹)	E _T (Kcal/Mol)
XVIII	502 ^{B)}	9.68	19685	56.30
	420	9.38	23810	68.10
	330	19.14	30303	86.67
XIX	503 ^{B)}	9.24	19881	56.86
	420	10.00	23810	68.10
	335	18.23	29851	85.37
XX	539 ^{B)}	14.50	18552	53.06
	427	15.80	23419	66.98
	298	17.68	33557	95.97
XXI	538 ^{B)}	12.64	18587	53.16
	424	17.00	23585	67.45
	343	16.60	29155	83.38
XXII	540 ^{B)}	10.75	18519	52.96
	428	13.90	23364	66.82
	330	15.80	30303	86.67
XXIII	523 ^{B)}	7.71	19120	54.68
	422	9.06	23696	67.77
	338	18.38	29586	84.62
XXIV	504 ^{B)}	15.20	19841	56.75
	409	14.16	24450	69.93
	275	88.00	26363	104.00

Betrachtet man die Extinktionskoeffizienten der langwelligen Banden in der homologen Reihe der Mono-, Bis- und Trisazoverbindungen XIII, XVIII und XXIV (s.Tab.4), stellt man eine gewisse Additivität fest.

Verbindung	XIII	XVIII	XXIV
$\lambda_{\max}(\mu)$	522	502	504
$\epsilon \cdot 10^3 \text{ (cm}^2/\text{mMol)}$	5.23	9.68	15.20
Verhältnis	1	: 1.9	: 2.9

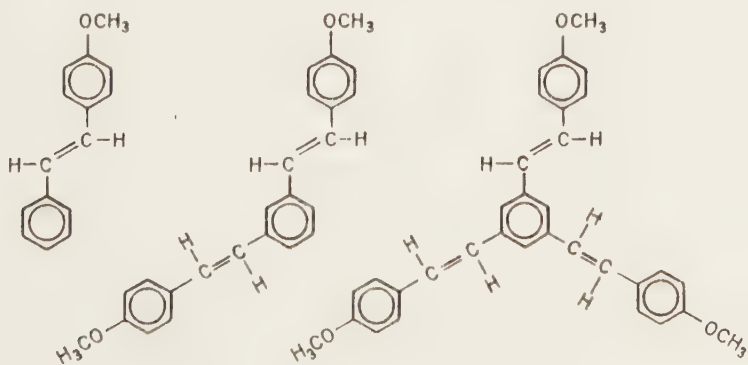
Damit ist ein weiteres Argument für die Struktur der Bis- und Trisazoverbindungen erbracht.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den Hydrazylen, die von Bretschneider et al.⁵⁷⁾ und Rieser et al.⁵⁹⁾ hergestellt wurden, vor. Der Vergleich des Trishydrazyls mit den entsprechenden Bis- und Monohydrazylen zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Additivitätsprinzip.



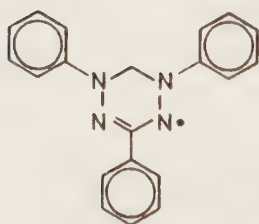
$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	653	630	620		
$\epsilon \cdot 10^3 \text{ (cm}^2\text{/mMol)}$	3.76	7.5	11.7		
Verhältnis	1	:	2	:	3.1

Auch die Mono-, Di- und Tristerylbenzol-Derivate¹¹⁰⁾ zeigen dieselben Verhältnisse.

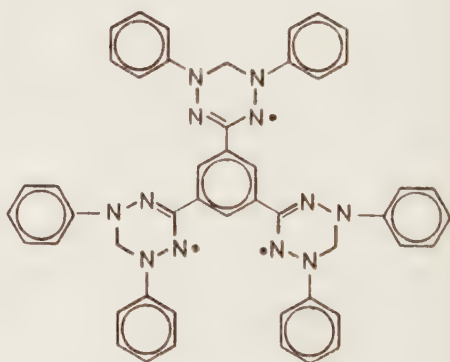


$\lambda_{\text{max}}(\text{m}\mu)$	307		327		330
$\epsilon \cdot 10^4 \text{ (cm}^2\text{/mMol)}$	2.98		5.84		9.68
Verhältnis	1	:	1.96	:	3.25

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den Verdazylen von R.Kuhn et al. vor. Der Vergleich des Trisverdazyls⁹⁴⁾ mit dem entsprechenden Monoverdazyl⁹⁶⁾ zeigt auch eine gute Erfüllung des Additivitätsprinzips.



(B)



(A)

$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	720		721
$\epsilon \cdot 10^3 (\text{cm}^2/\text{m}\mu)$	4.33		12.5
Verhältnis	1	:	2.9

Die Berechtigung zu einem derartigen Vergleich ist dadurch gegeben, daß nur der zentrale Benzolring in der Verdazylverbindung A an der Konjugation des Systems teilnimmt⁹⁶⁾, daraus folgt eine weitgehende Isolierung der drei Chromophore voneinander in diesem System. Wie die gleichen Anregungsenergien für die den langwelligen Banden zugrundeliegenden Elektronenübergänge andeuten, findet man entsprechendes bei den

von uns untersuchten Bis- bzw. Trisazoverbindungen.

Die Grundlage für die Additivität ist wohl die von Braude¹¹¹⁾ abgeleitete Regel, daß eine direkte Proportionalität zwischen den geometrischen Dimensionen des molekularen Zielgebietes für die eingestrahltten Photonen einerseits und den Absorptionsintensitäten andererseits besteht.

4. Elektrochemische Eigenschaften der Hydeazo- und Azo- verbindungen

4.1. Die angewandten Meßmethoden und ihre theoretischen Grundlagen

An Metallelektroden können Redoxreaktionen organischer Verbindungen durchgeführt werden. Dabei treten Elektronen durch die Phasengrenze Metall/Elektrolyt. Diese Phasengrenze ist durch einen elektrischen Potentialsprung ausgezeichnet. Den Bereich dieses Potentialsprungs nennt man elektrochemische Doppelschicht. Modelle über die Struktur dieser Doppelschicht entwickelten Helmholtz¹¹²⁾, Gouy¹¹³⁾, Chapman¹¹⁴⁾ und Stern¹¹⁵⁾. Einen ausführlichen Überblick über die Theorie der elektrolytischen Doppelschicht hat Grahame¹¹⁶⁾ gegeben.

Die elektrochemische Zelle besteht im einfachsten Fall aus einer polarisierbaren und einer nicht polarisierbaren Elektrode, die gemeinsam in den Leitelektrolyten tauchen und über ein Amperometer miteinander verbunden sind. Die nicht polarisierbare Elektrode¹¹⁷⁾ nimmt im Leitelektrolyten ein bestimmtes, konstantes Potential an, das als Bezugspotential der Messung dient.

Die polarisierbare Elektrode kann unter geeigneten experimentellen Bedingungen derart polarisiert werden, daß eine im Leitelektrolyten gelöste elektroaktive Substanz, der Depolarisator, reagiert und somit ein Strom fließt.

Aus der Bestimmung von Potentialen und resultierenden Strömen bzw. deren Zeitabhängigkeit ist es möglich, Schlüsse bezüglich der Identität und Konzentration des Depolarisators und seiner Folgeprodukte zu ziehen, ihr elektrochemisches Verhalten und die Mechanismen der ablaufenden Reaktionen aufzuklären.

Die in dieser Arbeit angewandten Meßmethoden sollen nur auszugsweise beschrieben und erklärt werden, so daß ersichtlich wird, welche Ergebnisse die jeweilige Methode liefern kann. Zum tieferen Verständnis sei auf die zitierte Originalliteratur und die neuen Lehrbücher der Elektrochemie verwiesen¹¹⁸⁻¹²³⁾.

4.1.1. Gleichstrom(DC)-Voltametrie an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE)

Die Gleichung der Strom/Spannungskurve läßt sich aus der Nernst'schen Gleichung¹²⁴⁾ und der von Levich¹¹⁹⁾ und Riddiford¹²⁵⁾ aufgestellten für den Diffusionskontrollierten Strom bei der RDE ableiten.

Das Potential einer elektrochemischen Zelle läßt sich nach Nernst aus den Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies an der Oberfläche der Elektrode berechnen:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{ox,0}}{C_{red,0}} \quad (1)$$

- E^0 : Normalpotential [V]
 R : Gaskonstant [8,314 W sec/Grad Mol.]
 T : Temperatur [K]
 n : Anzahl der beteiligten Elektronen an der Elektrodenreaktion
 F : Faradaykonstante [96500 A · sec/Mol]
 $C_{red,0}, C_{ox,0}$: Konzentration des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche [Mol/L]
 ox für oxidierte Form
 red. für reduzierte Form
 0 für Oberflächenkonzentration

Diese Gleichung liefert das Gleichgewichtspotential einer Zelle. Sie gilt deshalb nur, wenn

1. der Elektronendurchtritt reversibel (ungehemmt) ist und
2. die Zelle stromlos ist.

Zwingt man der Zelle ein Potential auf, fließt ein Strom so lange, bis die Konzentrationen von $C_{ox,0}$ und $C_{red,0}$ den nach Gleichung (1) geforderten Wert angenommen haben. Geht diese Einstellung im Vergleich zur Meßgeschwindigkeit rasch, behält Gleichung (1) ihre Gültigkeit. Für den diffusionskontrollierten Strom gilt nach Levich¹¹⁹⁾ und Riddiford¹²⁵⁾ für kathodische Ströme:

$$i = + Q \cdot D_{ox}^{2/3} \cdot (C_{ox} - C_{ox,0}) \quad (2a)$$

und für anodische Ströme:

$$i = - Q \cdot D_{red}^{2/3} \cdot (C_{red} - C_{red,0}) \quad (2b)$$

$$Q = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

$$A = \text{elektroaktive Fläche der RDE} \quad [cm^2]$$

$$\nu = \text{kinematische Viskosität} \quad [cm^2/sec]$$

$$\omega = \text{Winkelgeschwindigkeit} \quad [cm^{-1}]$$

$$\omega = 2\pi f, \quad f = \text{Umdrehungen/sec}$$

$$D_{red}, D_{ox} = \text{Diffusionskoeffizient} \quad [cm^2/sec]$$

$$C_{red}, C_{ox} = \text{Konzentration des Depolarisators}$$

in der Lösung

ox für oxidierte Form

red für reduzierte Form

Wenn die Konzentrationen an der Oberfläche der Elektrode gleich Null geworden sind, weil jedes ankommende Depolarisatormolekül sofort an der Elektronenübertragung teilnimmt, sind die jeweiligen Diffusionsgrenzströme erreicht. Aus (2a) und (2b) ergibt sich dann für den kathodischen Grenzstrom:

$$i_d^k = + Q \cdot D_{ox}^{2/3} \cdot C_{ox} \quad (3a)$$

für den anodischen Grenzstrom:

$$i_d^a = - Q \cdot D_{red}^{2/3} \cdot C_{red} \quad (3b)$$

Mit den Gleichungen (2) und (3) lassen sich $C_{ox,0}$ und $C_{red,0}$ in Gleichung (1) eliminieren:

aus (2) und (3) wird

$$C_{ox,0} = \frac{i_d^k - i}{Q \cdot D_{ox}^{2/3}} \quad C_{red,0} = \frac{i - i_d^a}{Q \cdot D_{red}^{2/3}}$$

in die Nernst'sche Gleichung eingesetzt:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{D_{red}^{2/3}}{D_{ox}^{2/3}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{i_d^k - i}{i - i_d^a} \quad (4)$$

Mit der Näherung:

$$\ln \frac{D_{\text{red}}^{2/3}}{D_{\text{ox}}^{2/3}} = 0 \quad \text{vereinfacht sich (4) zu:}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^k - i}{i - i_d^a} \quad (5)$$

Wird der Depolarisator nur in seiner oxidierten (reduzierten) Form eingesetzt, ist i_d^a (i_d^k) = Null und aus Gleichung (5) wird für die kathodische i/E -Kurve:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^k - i}{i} \quad (6a)$$

und die anodische i/E -Kurve:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^a - i}{i} \quad (6b)$$

Setzt man $i = i_d/2$, ergibt sich das Potential bei halbem Grenzstrom ($E_{1/2}$) zu:

$$E_{1/2} = E^0. \quad (7)$$

$E_{1/2}$ wird als Halbstufenpotential bezeichnet. Es ist somit möglich, das Normalpotential E^0 eines Redox-Paares näherungsweise aus einem DC-Voltamogramm zu bestimmen. Die Näherung der gleichen Diffusionskoeffizienten ist, schnelle

reversible Elektrodenreaktion vorausgesetzt, die einzige Ungenauigkeit in diesem Bestimmungsverfahren für E^0 . Der Fehler ist sehr klein; setzt man $D_{\text{red}} = 2D_{\text{ox}}$, beträgt er zum Beispiel für $n = 1$ nur wenig mehr als 10 mV.

Die Gleichung (5) mit $E^0 = E_{1/2}$ lautet bei 25° mit eingesetzten Konstanten:

$$E = E_{1/2} \pm \frac{59}{n} \cdot \log \frac{i_d - i}{i} \quad [\text{mV}] \quad (8)$$

E gegen $\log \frac{i_d - i}{i}$ aufgetragen, sollte als Schaubild eine Gerade mit der Steigung $59/n$ mV und dem E-Achsenabschnitt $E_{1/2}$ ergeben¹²⁶). Praktisch trägt man den Logarithmus gegen E auf und bestimmt $E_{1/2}$ an der Stelle, an der der Logarithmus den Wert Null hat. Das Schaubild der logarithmischen Auswertung ist entweder eine Gerade konstanter Steigung S , oder es liegen zwei Geraden vor, die sich bei $E_{1/2}$ schneiden und die Steigungen S_1 und S_2 haben. Bei bekanntem n liefert der Wert von S Aussagen darüber, ob die Elektrodenprozesse reversibel sind oder nicht. Bei 25° gilt für den reversiblen Fall $S = 59/n$ mV. Erreicht S Werte um $120/n$ mV, liegt Irreversibilität vor. Erhält man zwei Steigungen, ist dies ein Hinweis auf ein quasireversibles Verhalten, d.h. es liegt ein System vor, in dem Diffusions- und Durchtrittskontrolle von gleicher Größenordnung sind.

4.1.2. Single Sweep (SV) und Cyclische Voltametrie (CV)^{118,121)}

Das Potential der Arbeitselektrode wird linear mit der Zeit verändert und der jeweils fließende Gleichstrom synchron dazu aufgezeichnet. Im Unterschied zur RDE befindet sich die Elektrode in Ruhe, der Massentransport erfolgt ausschließlich durch Diffusion. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit v ist wesentlich größer als an der RDE. Die untere Grenze von v ergibt sich durch die Bedingung, daß keine Konvektion auftreten und den Massentransport beeinflussen darf. Die Dauer eines Einzelexperiments muß relativ kurz sein. Die obere Grenze der Vorschubgeschwindigkeit wird durch das Durchtrittsverhalten des untersuchten Systems und/oder die apparativen Bedingungen gesetzt. Im Zusammenhang damit sei auf die Problematik des nicht kompensierbaren Ohm'schen Widerstandes hingewiesen¹²⁷⁾.

Das Single-Sweep-Voltamogramm umfaßt den linearen Potentialanstieg eines Sägezahns vom Startpotential E_i bis zu einem vorgegebenen Endpotential E_f . Der resultierende Strom beim Sprung zurück zum Ausgangspotential wird jedoch nicht registriert (s. Abb. 3a).

Keht man die Richtung der Spannungsänderung zur Zeit $t = \tau$ um (Umkehrpotential E_λ), d.h. zwingt man der Arbeitselektrode ein Dreiecksignal auf, wird die Methode Cyclische Voltametrie (CV) genannt. Das Endpotential der Messung ist zugleich ihr Ausgangspotential (s. Abb. 3b).

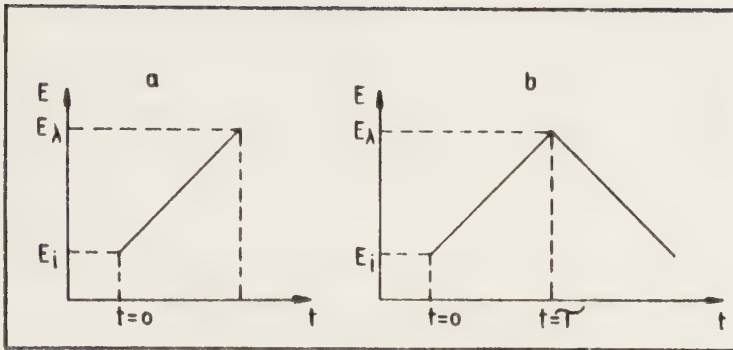


Abb.3: Spannungsvorschub in Abhängigkeit von der Zeit
beim a) SV-, b) CV-Experiment.

Im Gegensatz zum DC-Voltammogramm zeigt die i/E -Kurve vom Cyclischen Voltammogramm ein Maximum (Peak). Das Abfallen der Stromstärke bei höherem als dem Peakpotential ist bedingt durch den Verbrauch des Depolarisators in dem der stationären Elektrode vorgelagerten Gebiet. Das Besondere der Methode liegt darin, daß nach der Aufnahme des DC-Voltammogramms sofort das Potential erniedrigt wird und so das Verhalten der entstandenen Spezies untersucht werden kann. In Abbildung 4 sind typische Cyclische Voltammogramme wiedergegeben.

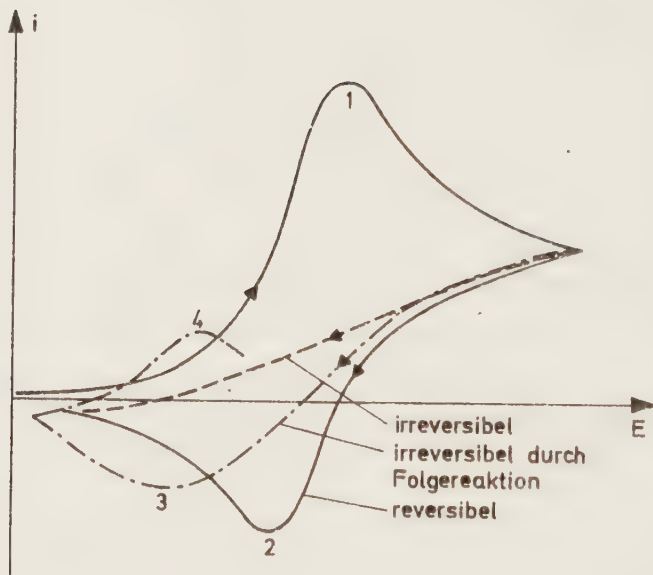


Abb.4: Cyclische Voltamogramme.

Durchgezogen gezeichnet: reversibles System;

Punktiert: irreversibles System durch chemische
Folgereaktion;

Gestrichelt: irreversibles System.

Erklärung der Zahlen im Text.

Der Bereich 1 zeigt die Reduktion des Depolarisators. Zur Vereinfachung der Abbildung ist dieser Bereich für alle drei Cyclischen Voltamogramme gleich gezeichnet. Der Bereich 2 zeigt die Oxidation der bei (1) reduzierten Moleküle im reversiblen Fall. Der Bereich 3 kommt durch Oxidation eines neuen Teilchens zustande, Diese Spezies ist durch eine Folge-

reaktion aus dem reduzierten Depolarisator entstanden und kann bei 4 erneut reduziert werden, wenn dem ersten Cyclus ein zweiter angeschlossen wird. Die dritte Kurve in Abbildung 4 gibt den Kurvenverlauf bei irreversiblen Systemen wieder.

Aus Abbildung 5 ist die Bezeichnung einiger Größen in Cyclischen Voltamogrammen ersichtlich.

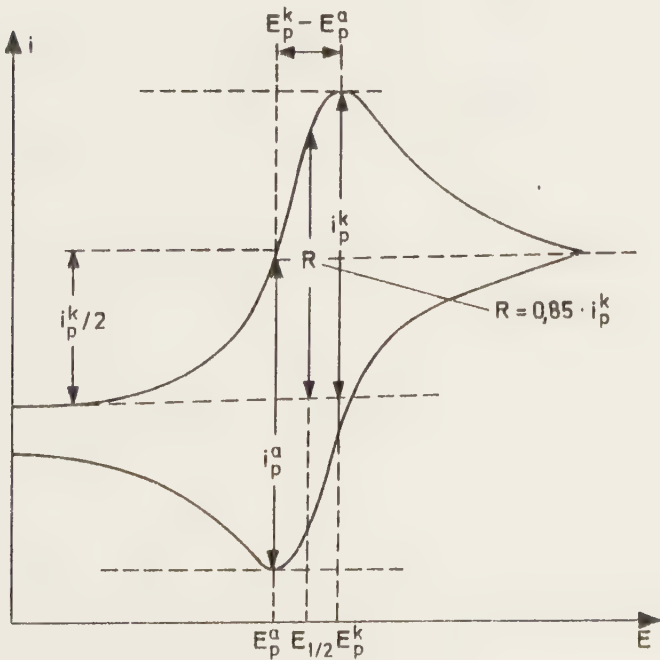


Abb.5: Cyclisches Voltamogramm mit Bezeichnung einiger charakteristischer Punkte und Hilfsgeraden.

Die theoretische Ableitung der Strom/Spannungs-Kurve ist bei Cyclischen Voltamogrammen komplizierter als bei DC-Voltamogrammen. Nicholson und Shain lösten die notwendigen Differentialgleichungen⁽²⁸⁻¹³⁴⁾. Die Untersuchung ihrer Ergebnisse ermöglichte die Angabe von Kriterien, die die Auswertung von Cyclischen Voltamogrammen stark vereinfachen. Voltamogramme müssen mit verschiedenen Scanning Rates aufgenommen und die Änderung oder Nichtänderung von bestimmten Strom- oder Spannungswerten in Abhängigkeit von der Scanning Rate erfaßt werden. Nicholson und Shain haben verschiedene Reaktionsfolgen durchgeführt. Unter einer Reaktionsfolge versteht man eine Aneinanderreihung von Elektronenübertragungen und chemischen Reaktionen. Die verwendete Nomenklatur benennt Elektronenübertragungen mit E und chemische Reaktionen mit C⁽¹³⁵⁾. Die Reduktion eines Protons, das aus einem vorgelagerten Gleichgewicht geliefert wird, ist so ein CE-Mechanismus. Folgt zum Beispiel einer Reduktion eine chemische Reaktion, die eine elektroaktive Spezies liefert, spricht man von einem ECE-Mechanismus. Die untersuchten Mechanismen waren unter anderem:

I. E (reversibel)



II. E (irreversibel)



III. E (reversibel) C (reversibel)



IV. E (reversibel) C (irreversibel)



V. E (reversibel/irreversibel) CE (reversibel/irreversibel)



Die im folgenden aufgeführten Kriterien sind für den angegebenen Mechanismus notwendige Bedingung. Die folgenden Angaben beziehen sich auf das Beispiel einer Reduktion; für eine Oxidation gilt das Entsprechende. Die Scanning Rate ist mit v bezeichnet.

Kriterien für Mechanismus I:

- $i_p^a / i_p^k = \text{Konstant} = 1$
- E_p oder $E_{p/2}$ unabhängig von v
- $i_p^k / v^{1/2}$ unabhängig von v
- $E_{p/2}^k - E_{p/2}^a = 56/n \text{ mV}$ unabhängig von v

Kriterien für Mechanismus II:

- Bei Erhöhung von v um das zehnfache verschiebt sich E_p um $30/\alpha n \text{ mV}$ zu negativerem Potential ($\alpha = \text{Durchtrittsfaktor}$)
- $i_p^k / v^{1/2} = \text{Konstant}$
- Oxidationspeak fehlt.

Kriterien für Mechanismus III:

- $i_p^a/i_p^k = 1$ für kleine Werte von v ; wird v größer, nimmt der Wert des Quotienten ab.
- Bei Erhöhung von v wird $E_{p/2}$ zu negativen Werten hin verschoben.

Kriterien für Mechanismus V:

Qualitativ läßt sich ein ECE-Mechanismus meist erkennen, wenn man dem ersten Cyclus sofort einen zweiten folgen läßt. Die beim ersten Cyclus entstehende Substanz ist im zweiten an einem neuen Peak zu erkennen.

4.2. Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und ihre
Diskussion

4.2.1. Die elektrochemische Oxidation der Mono-, Bis- und
Trishydrazo-Verbindungen

Die Mono-, Bis- und Trishydrazo-Verbindungen (I bis XII) lassen sich auch elektrochemisch oxidieren. Sie wurden mit Hilfe der Gleichstrom(DC)- und Cyclischen-Voltametrie(CV) in Benzonitril untersucht. Die Zahl der an der Elektrodenreaktion beteiligten Elektronen wurde mit Hilfe der Coulometrie bestimmt.

Abbildungen 6,7,8 sind die DC-Voltamogramme, und 6a,7a,8a die entsprechenden Cyclischen Voltamogramme der Mono-, Bis- und Trishydrazo-Verbindungen.

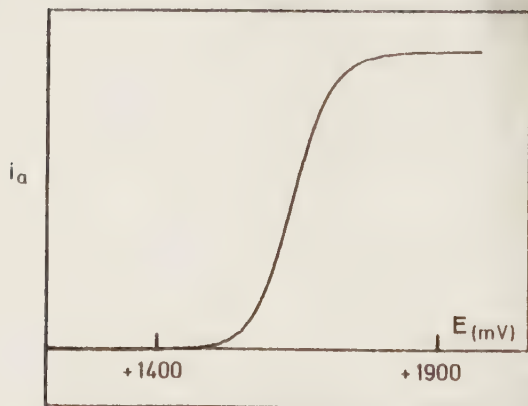


Abb.6: DC-Voltammogramm des 1,3-Difluor-5-phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (I)

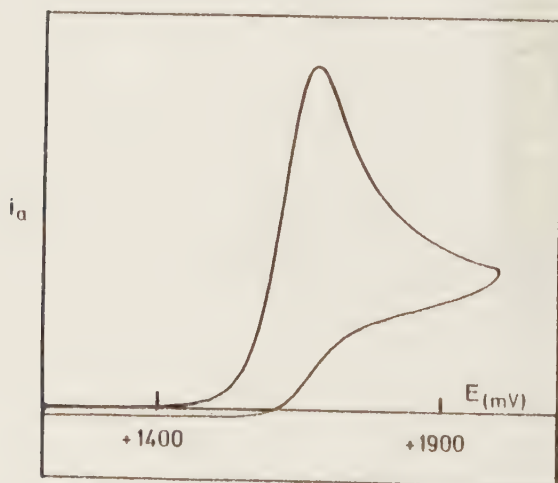


Abb.6a: CV des 1,3-Difluor-5-phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (I)

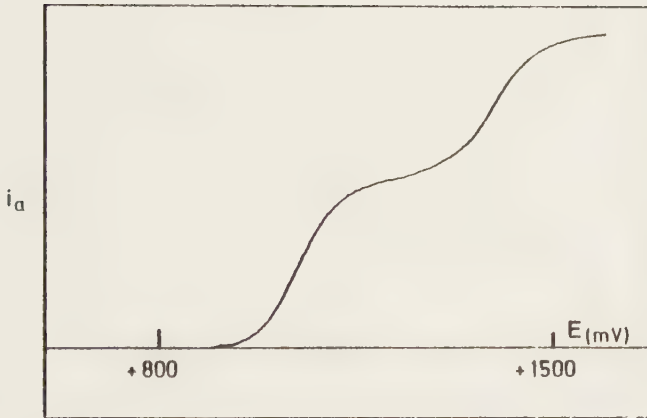


Abb.7: DC-Voltammogramm des 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI)

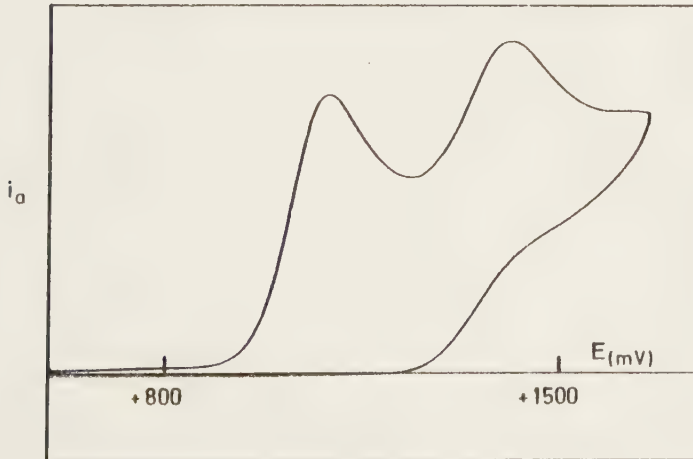


Abb.7a: CV des 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI)

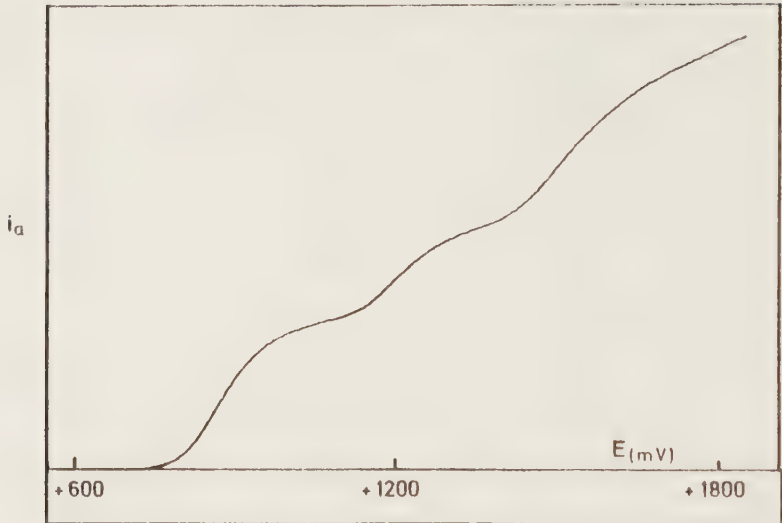


Abb.8: DC-Voltammogramm des Trisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol XII

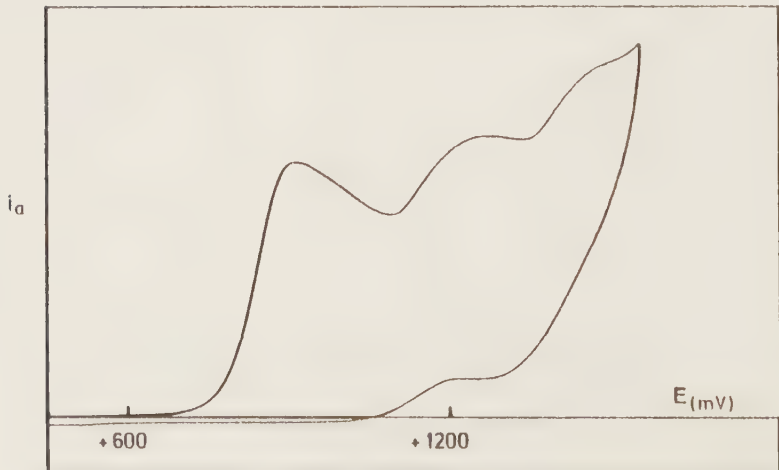


Abb.8a: CV des Trisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol XII

Tabellen 5,6 und 7 enthalten die Zusammenfassungen der Meßergebnisse des Mono-, Bis- und Trishydrazo-Verbindungen.

Tabelle 5: Meßergebnisse der Mono-hydrazo in BN/0,1 m TBAP

Verbin- dung	$E_{1/2}^0$	S	n	σ_I
III	+ 1744	90	2	0,56
I	+ 1660	87	2	0,52
II	+ 1551	89	2	0,47
V	+ 1391	85	2	-
IV	+ 1319	82	2	-

n : Elektronenzahl beim Coulometrie

σ_I : induktive Parameter nach Wells³³⁾

S : Steigungswerte der logarithmischen Analyse nach

Tomes

$$[S = dE/d \lg (\frac{i_d - i}{i})]$$

Tabelle 6: Meßergebnisse der Bishydrazo

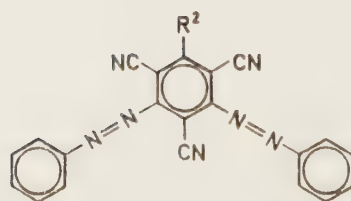
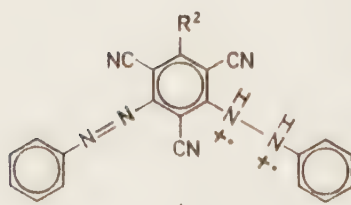
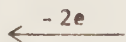
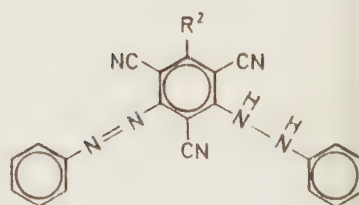
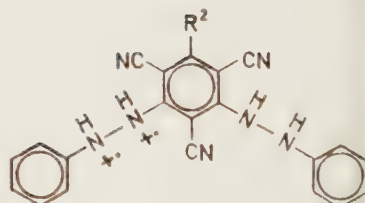
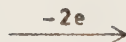
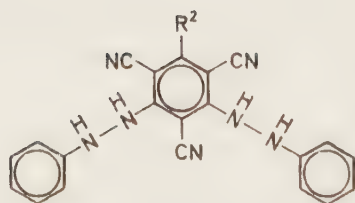
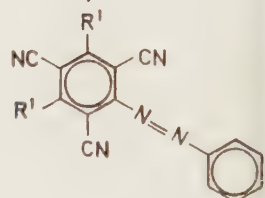
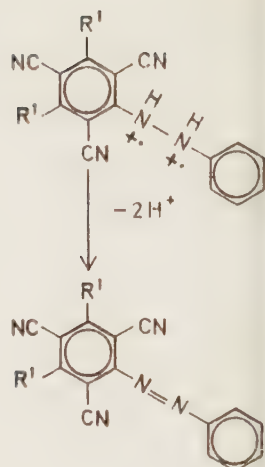
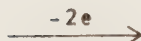
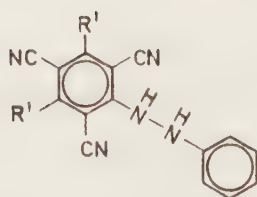
Ver- bin- dung	$E_{1/2}^{O_I}$ (mV)	S^{O_I}	$E_{1/2}^{O_{II}}$ (mV)	$S^{O_{II}}$	$(E_{1/2}^{O_{II}} - E_{1/2}^{O_I})$ (mV)	n	σ_I
VI	+1196	90	+1596	93	400	4	0,52
VII	+1153	92	+1571	97	388	4	0,47
VIII	+1150	85	+1532	95	382	4	0,38
IX	+1120	89	+1499	94	379	4	0,31
X	+1090	87	+1457	91	367	4	-
XI	+1039	91	+1398	96	359	4	-

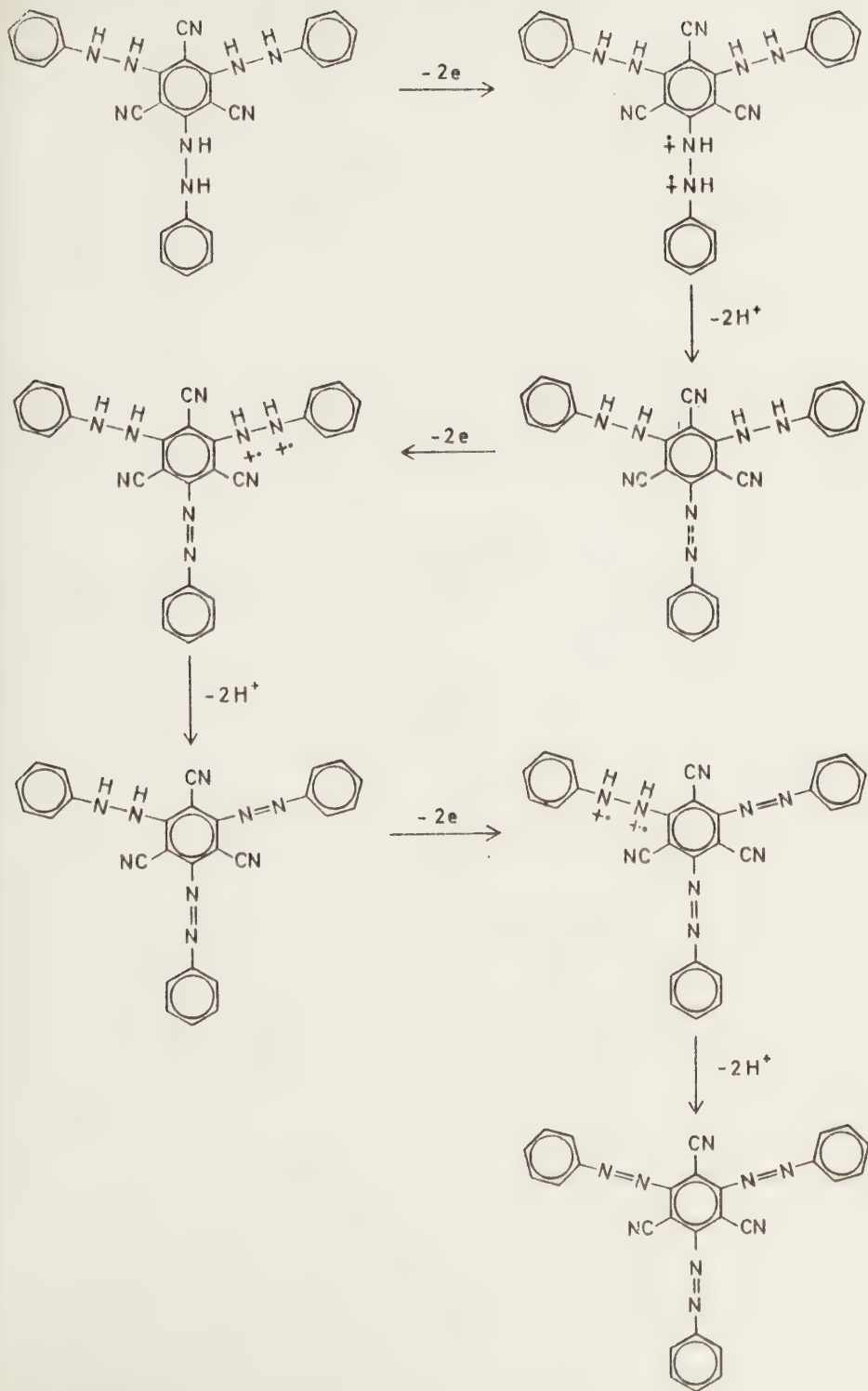
Tabelle 7: Meßergebnisse der Trishydrazo

Ver- bin- dung	$E_{1/2}^{O_I}$ (mV)	S^{O_I}	$E_{1/2}^{O_{II}}$ (mV)	$S^{O_{II}}$	$E_{1/2}^{O_{III}}$ (mV)	$S^{O_{III}}$	n	$E_{1/2}^{O_{II}} - E_{1/2}^{O_I}$ (mV)	$E_{1/2}^{O_{III}} - E_{1/2}^{O_I}$ (mV)
XII	+946	83	+1279	95	+1591	106	6	333	312

Die Monohydrazo-Verbindungen werden in einer einzigen Welle oxidiert. Es handelt sich dabei um einen Zweielektronenübergang (Coulometrie), der auf Grund der Ergebnisse der logarithmischen Analyse¹²⁶⁾ (s.Tab.4-6) und der Cyclischen Voltammetrie (Fehlen des Rückpeaks) irreversibel ist. Wahrscheinlich entsteht durch die Abgabe von zwei Elektronen zunächst ein Diradikaldikation, das dann unter Abspaltung von zwei Protonen in die entsprechende Azoverbindung übergeht (EC-Mechanismus). Daß es sich wirklich um die Azoverbindungen handelt, die elektrochemisch gebildet werden, konnte durch dünnsschichtchromatographische und elektronenspektroskopische Untersuchungen der Produkte der coulometrischen Oxidation gezeigt werden.

Entsprechend werden die Bishydrazoverbindungen in zwei irreversiblen Zweielektronenübergängen, die Trishydrazoverbindung in drei irreversiblen Zweielektronenschritten oxidiert.





Die Meßergebnisse zeigen, daß die elektrochemischen Oxidationen der Mono- und Bishydrazo-Verbindungen I bis XI stark vom Substituenten des Tricyanbenzol-Ringes beeinflußt werden (s.Tab. 5 und 6). Hydrazo-Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen sind schwer zu oxidieren. Dies wird besonders deutlich bei den Bishydrazo-Verbindungen VI bis XI, die sich nur im Substituenten R^2 unterscheiden. In dieser Reihe zeigt sich eine kontinuierliche Verschiebung der Halbstufenpotentiale beim Übergang von VI mit einem Fluoratom zu XI mit einem Piperidin-Substituenten, in den in dieser Reihe die Oxidationen erleichtert werden. Elektronegative Substituenten erniedrigen offensichtlich die Elektronendichte am Hydrazo-Zentrum, so daß eine Elektronenabgabe, d.h. Oxidation, erschwert wird. Mit Elektronendonoren-Substituenten wie z.B. Piperidin, erfolgt die Oxidation dagegen leichter.

Der Vergleich der Halbstufenpotentiale der ersten Oxidationsstufen in der Reihe Mono-(I) zu Bis-(VI) zu Trishydrazo-(XII), bei der ein schrittweiser Ersatz der Fluoratome durch Phenylhydrazo-Gruppen erfolgt, zeigt, daß die Oxidation von VI um 464 mV, die von XII um 714 mV leichter erfolgt als von I (s.Tab. 5-7). Dies zeigt den Elektronendonorcharakter der $C_6H_5-NH-NH$ -Gruppe, der als Substituent im Vergleich zum Fluor die Oxidation entsprechend erleichtert.

Die lineare Beziehung zwischen den Halbstufenpotentialen und den induktiven Effekten des Substituenten wurde von mehreren Autoren¹³⁹⁻¹⁴³⁾ durch elektrochemische Messungen in ver-

schiedenen Verbindungsklassen bestätigt. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen, daß auch im hier untersuchten System eine lineare Beziehung zwischen den Halbstufenpotentialen der Oxidation und dem induktiven Effekt des Substituenten R^1 und R^2 , repräsentiert durch die σ_I -Werte¹⁴⁴⁾, besteht. Der σ_I -Wert der Phenylhydrazo-Gruppe ergibt sich aus dem gemessenen $E_{1/2}$ -Wert der Trishydrazo-Verbindungen XII zu -0,085 (s. Abb. 10). Dies zeigt den sehr schwachen Nukleophil-Charakter der Hydrazo-Gruppe.

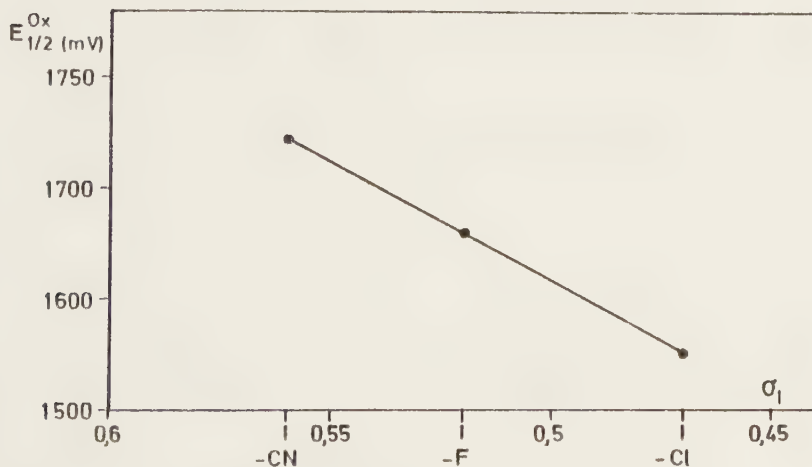


Abb. 9: Zusammenhang zwischen den Halbstufenpotentialen und den σ_I -Werten bei den Monohydrazo-Verbindungen

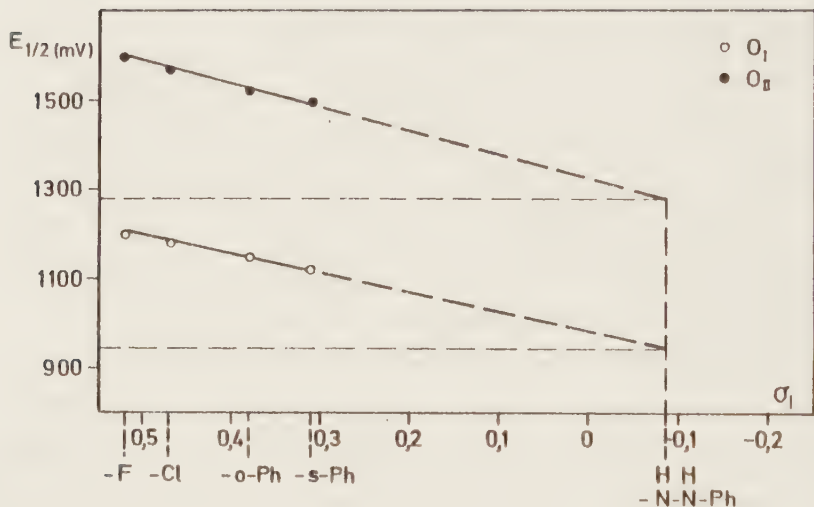


Abb. 10: Zusammenhang zwischen den Halbstufenpotentialen und den σ_I -Werten bei Bishydrazo-Verbindungen

4.2.2. Die elektrochemische Reduktion der Monoazo-Verbindungen

Die Monoazo-Verbindungen (XIII bis XVII) lassen sich elektrochemisch reduzieren. Sie wurden mit Hilfe der Gleichstrom(DC)- und Cyclischen Voltametrie in Benzonitril untersucht. Die Zahl der an der Elektrodenreaktion beteiligten Elektronen wurde mit Hilfe der Coulometrie bestimmt.

In Abbildung 11 ist das DC-Voltamogramm, in Abbildung 11a das entsprechende Cyclische Voltamogramm der Monoazo-Verbindung XIII dargestellt.

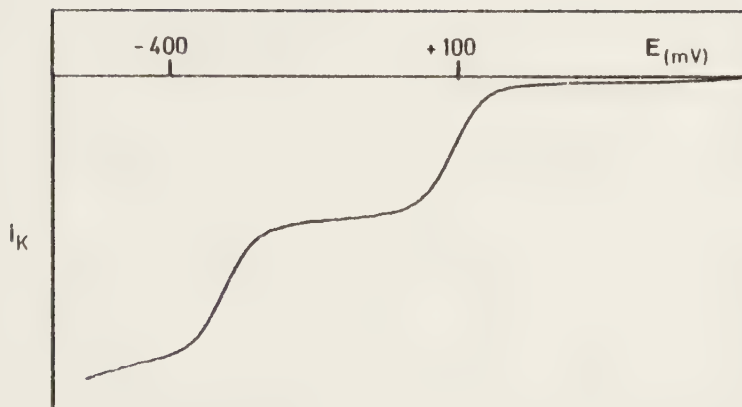


Abb.11: DC-Voltamogramm des 1,3-Difluor-5-phenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XIII)

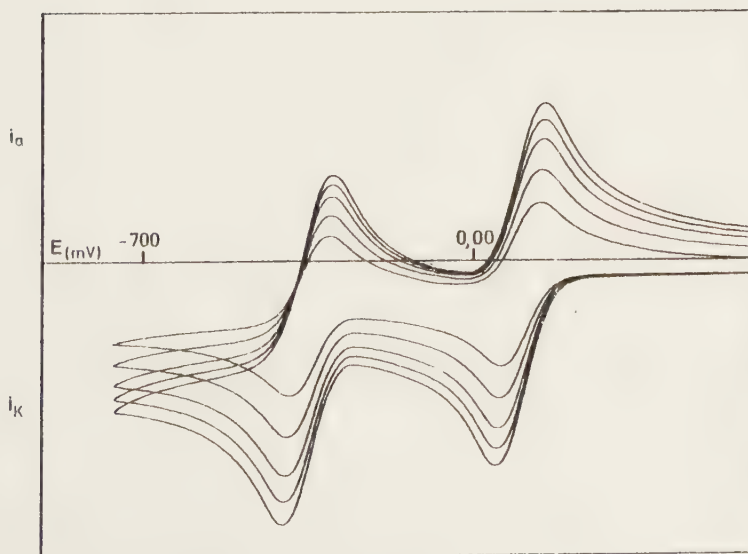


Abb.11a: CV des 1,3-Difluor-5-phenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XIII) ($v = 20.40.60.80$ u. 100 mV/sec)

Tabelle 8 und 9 enthält die Zusammenfassung der Meßergebnisse der Monoazo-Verbindungen (XIII bis XVII).

Tabelle 8: Meßergebnisse der Monoazo-Verbindung in
BN/O, 1m TBAP

Verbin- dung	$E_{1/2}^{RI}$ (mV)	S^{RI}	$E_{1/2}^{RII}$ (mV)	S^{RII}	n	$E_{1/2}^{RI} - E_{1/2}^{RII}$ (mV)	σ_I
XV	+293	63	-113	60	2	400	0.56
XIII	+100	65	-308	67	2	408	0.52
XIV	-142	65	-550	69	2	408	0.47
XVII	-202	69	-628	69	2	426	-
XVI	-230	67	-665	68	2	435	-

n: Elektronenzahl bei der Coulometrie

σ_I : Induktive Parameter nach Wells³³⁾

S: Steigungswerte der logarithmischen Analyse nach Tomes

$$S = \left[dE/d \lg \left(\frac{i_d - i}{i} \right) \right]$$

Tabelle 9: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie der Monoazo-Verbindungen

v	Pentacyan-monoazo (XI)				Fluor-Monoazo (XIII)				Chlor-monoazo (XIV)			
	R_I	R_{II}	ΔE_p (mV)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mV)	R_I	R_{II}	ΔE_p (mV)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mV)	R_I	R_{II}
(mV·sec ⁻¹)	ΔE_p (mV)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mV)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mV)	R_I	R_{II}	ΔE_p (mV)	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mV)	R_I	R_{II}
10	65	0.95	67	0.93	63	0.98	65	0.94	60	0.97	63	0.96
20	67	0.96	73	0.94	65	0.99	68	0.95	65	0.99	67	0.98
30	72	0.98	80	0.96	67	1.00	73	0.96	67	1.01	70	0.99
40	78	0.99	83	0.97	70	1.00	77	0.98	71	1.00	73	0.99
50	80	1.00	88	0.99	72	1.00	80	1.00	73	1.00	77	0.99
60	82	1.01	93	1.00	78	1.00	85	1.00	75	1.00	80	1.00
70	85	1.00	97	1.00	81	1.00	87	1.01	80	1.00	85	1.01
80	87	1.02	99	1.00	85	1.01	90	0.99	87	1.01	91	1.00
90	90	1.00	101	1.02	90	1.01	93	1.00	90	1.00	93	1.02
100	91	1.00	103	1.01	95	1.02	97	1.00	93	1.02	96	1.07

R_I : erste Reduktionsstufe
 R_{II} : zweite Reduktionsstufe

Fortsetzung Tabelle 9: Meßergebnisse der Cyclischen Voltametrie der Monoazo-Verbindungen

v (mV·sec ⁻¹)	Tricyan-monoazo (XVI)				Pikryl-monoazo (XVII)			
	R_I	I_p^r/I_p^h	ΔE_p (mV)	R_{II}	ΔE_p (mV)	I_p^r/I_p^h	R_{II}	I_p^r/I_p^h
10	60	0.98	62	0.96	59	0.99	61	0.98
20	65	0.99	64	0.98	63	1.00	63	0.99
30	67	1.00	68	0.99	65	1.00	65	1.00
40	70	1.00	70	0.99	70	1.00	70	1.00
50	72	1.00	75	0.99	72	1.00	72	1.00
60	75	1.00	78	1.00	75	0.99	75	0.98
70	76	0.99	81	1.01	81	1.00	77	0.99
80	78	0.99	85	1.01	83	0.99	80	1.00
90	80	1.00	87	1.00	85	1.00	85	1.00
100	83	1.00	92	1.01	87	1.00	90	1.00

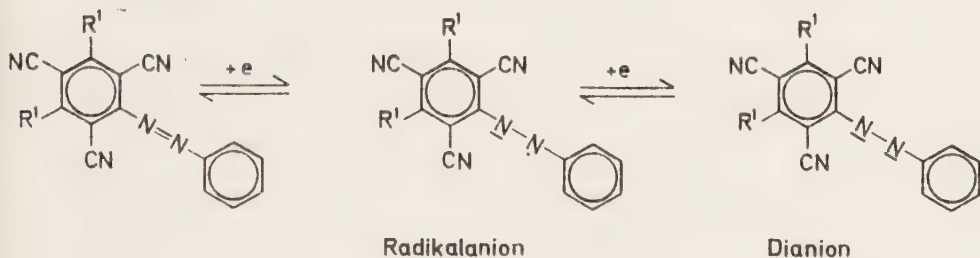
v: Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs

$\Delta E_p: E_p^a - E_p^k$

I_p^h : Spitzenstrom des Hinweges

I_p^r : Spitzenstrom des Rückweges

Die Monoazo-Verbindungen (XIII bis XVII) werden in Benzonitril in zwei reversiblen Einelektronenübergängen reduziert.



Die Steigungswerte der logarithmischen Analyse entsprechen den Werten für reversible Einelektronenübergänge. Als zusätzliches Kriterium wurde die Cyclische Voltametrie herangezogen. Die Bedingungen für einen reversiblen Einelektronenübergang sind¹⁴⁵⁾:

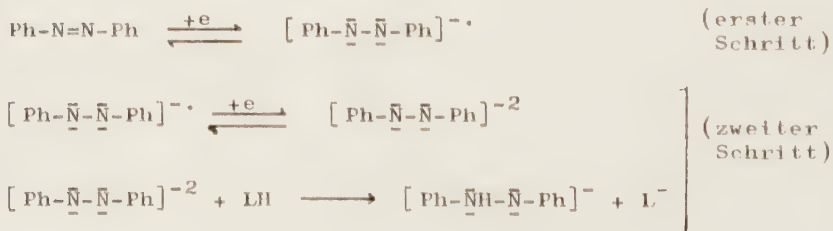
$$\Delta E_p = 59 \text{ mV} \quad \text{und} \quad \frac{I_p^{\text{rück}}}{I_p^{\text{hin}}} = 1$$

Wie Tabelle 8 zeigt, sind diese Forderungen zumindest für geringe Spannungsvorschubgeschwindigkeiten erfüllt.

Azobenzol und einige Derivate davon wurden in verschiedenen Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser, Methanol/Wasser, Acetonitril, Acetonitril/Wasser oder Dimethylformamid elektrochemisch untersucht¹⁴⁶⁻¹⁵⁴⁾.

Die Reduktion des Azobenzol in Acetonitril oder Dimethylformamid^{153, 154)} erfolgt in zwei Einelektronenübergängen. Der erste ($\text{Azo} \rightleftharpoons \text{Radikalanion}$) ist reversibel, der zweite ($\text{Radikalanion} \longrightarrow \text{Dianion}$) irreversibel. Das Dianion reagiert mit dem Lösungsmittel unter Aufnahme eines Protons zum "monoprotonated-dianion". Beim 4-Nitroazobenzol erfolgt die Reduktion ebenfalls in zwei reversiblen Einelektronenübergängen zum Radikalanion und Dianion. Das Dianion des 4-Nitroazobenzols ist im Gegensatz zu dem des Azobenzols stabil und reagiert nicht weiter mit dem Lösungsmittel.

Sadler et al.¹⁵¹⁾ und Boto et al.¹⁵⁴⁾ haben den folgenden Mechanismus für die Reduktion des Azobenzols in Dimethylformamid bzw. Acetonitril vorgeschlagen.



LH: Lösungsmittel

In diesem Mechanismus sind beide Elektronenübergänge reversibel. Die Irreversibilitätserscheinung bei dem zweiten Reduktionsschritt des Azobenzols ist die Folge der sehr schnellen, irreversiblen Protonierung des Dianions.

Die von uns untersuchten Monoazo-Derivate werden, wie auch das 4-Nitroazobenzol in zwei reversiblen Einelektronen-übergängen reduziert. Der erste Reduktionsschritt führt zum Radikalanion, der zweite zum stabilen Dianion. Die Cyclischen Voltamogramme zeigen, daß das Dianion stabil ist und nicht weiter mit Benzonitril reagiert.

Die elektronenziehende Nitrogruppe in 4-Nitroazobenzol hat das Dianion stabilisiert. Auch hier könnten die drei Cyangruppen (oder drei Nitrogruppen beim Pikrylazo) und die elektronenziehenden R^1 Substituenten (F, Cl oder CN) das bei der Reduktion entstehende Dianion stärker stabilisieren als beim 4-Nitroazobenzol.

Wie bei der Oxidation der Hydrazo-Verbindungen gibt es auch bei der Reduktion der Monoazo-Verbindungen eine lineare Beziehung zwischen den Reduktionshalbstufenpotentialen einerseits und dem induktiven Effekt der Substituenten R^1 , der durch die σ_I -Werte repräsentiert wird¹⁴⁴⁾ (s. Abb. 12).

Substituenten, die die Oxidation der Hydrazo-Verbindungen erleichtern, erschweren entsprechend die Reduktion der korrespondierenden Azoverbindungen.

Die Bisazo-Verbindungen (XVIII-XXIII) und das Trisazoprodukt (XXIV) werden elektrochemisch in Benzonitril sehr leicht reduziert. Offensichtlich hat jedoch schon ein

weiterer $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}$ -Substituent in 3-Stellung zum ersten eine derart destabilisierende Wirkung, daß sofort unübersichtliche chemische Folgereaktionen eintreten, wobei zum Teil Produkte entstehen, die wiederum elektrochemisch aktiv sind. Es war deshalb nicht möglich, bei den Bisazo-Verbindungen und dem Trisazoprodukt in Benzonitril auswertbare DC- oder CV-Voltamogramme zu erhalten.

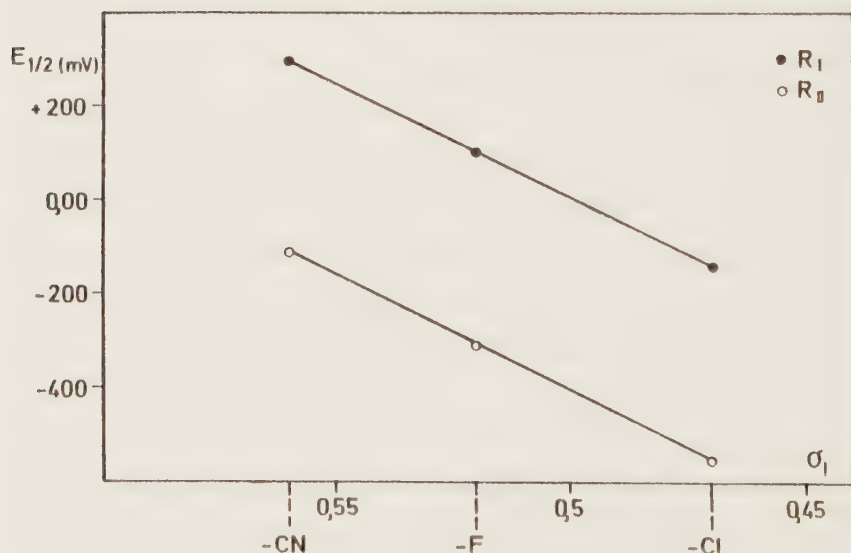


Abb. 12: Zusammenhang zwischen den Halbstufenpotentialen und σ -Werten bei den Monoazo-Verbindungen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Elektrochemische Experimente

5.1.1. Leitelektrolyt

Alle Voltametrischen Messungen wurden im protonfreien Grundelektrolyten Benzonitril/0,1 m -Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP) durchgeführt.

Der Meßbereich erstreckte sich von -2,00 bis +2,3 V, vor jeder Messung wurde das Leerpolarogramm überprüft.

Handelsübliches, dreifach über P_2O_5 destilliertes Benzonitril wurde unter Stickstoff und Vakuum über eine Kolonne fraktioniert (K_p . $65^\circ C/11$ Torr). Durch Zugabe von geringen Mengen Kalium (ca. 300 mg/2L Benzonitril) werden Spuren von Wasser entfernt, außerdem dient das rote Benzonitrilanionradikal als Indikator auf Wasser.

TBAP (Fluka) wurde viermal aus einem Äthanol/Wasser-Gemisch (9:1) umkristallisiert und am Hochvakuum ($120^\circ C$, 12 h) getrocknet. Das farblose Salz bildet wohlausgebildete Kristalle mit einem Schmelzpunkt von $213-214^\circ C$. Das auf diese Weise hergestellte Leitsalz enthielt keine für elektrochemische Untersuchungen wesentliche Verunreinigung.

5.1.2. Bezugselektrode; Eichung des Bezugspotentials

Als Bezugselektrode verwendeten wir eine Ag/AgCl-Elektrode in Benzonitril/Tetramethylammoniumchlorid ges. Dazu wurde ein chemisch reiner Silberdraht durch anodische Oxidation in 0,1 m HCl bei einer Stromdichte von ca. 5 mA/cm^2 mit einer Ag/AgCl-Sicht überzogen, mit dest. Wasser gespült und anschließend bei 70°C getrocknet. 2-3 Tage nach Ansetzen der Elektrode hat sich ihr Bezugspotential eingestellt, das über Monate konstant bleibt.

Die Bezugselektrode wies zur Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) eine Potentialdifferenz von -176 mV auf. Diesen Wert ermittelten wir nach der Redoxmethode von Strehlow¹⁵⁵⁾ unter Verwendung von Cobalticiniumperchlorat¹⁵⁶⁾, dessen Redoxpotential sich in unserem Bezugssystem zu -743 mV¹⁵⁷⁾ ergab. Die Substanz wurde uns dankenswerterweise von Herrn G. Abou-Elenien zur Verfügung gestellt. Das Reduktionshalbstufenpotential des Cobalticiniums diente zur Kontrolle der Bezugselektrode bei den Einzelexperimenten.

5.1.3. Arbeitselektrode

Eine Platin-Scheibenelektrode, die durch Einpassen eines Platin-Stifts in einen KPG-Rührschaft hergestellt wurde¹⁵⁷⁾, diente als rotierende Scheibenelektrode für die DC-Voltametrie (RDE) und als stehende Elektrode für Cyclische Voltametrie. Sie wurde vor jeder Messung plan geschliffen und mit Chromoxid poliert, anschließend 1 min. in Chromschwefelsäure getaucht und danach mit dest. Wasser gespült und getrocknet. Mit dieser Vorbehandlung erreichten wir die beste Reproduzierbarkeit der Potentiale.

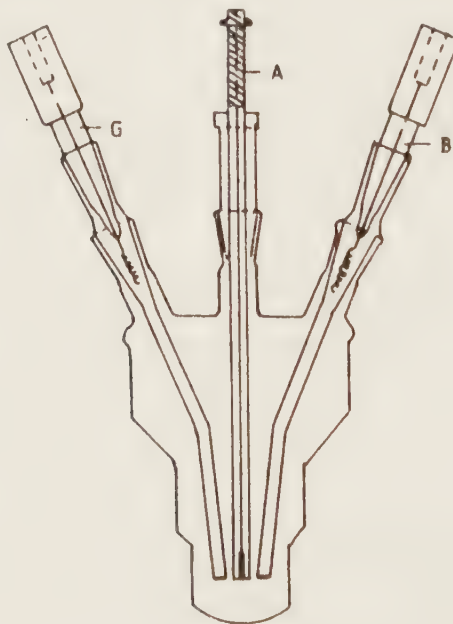
Bei der Coulometrie diente eine Platin-Blechelektrode ($A = 2,5 \text{ cm}^2$) als Arbeitselektrode.

5.1.4. Gegenelektrode

Wegen des hohen Innenwiderstands der Elektrolytlösung arbeiteten wir nach dem 3-Elektrodenverfahren^{118, 121, 122)}, bei dem der Stromtransport über eine Hilfselektrode, die Gegenelektrode, erfolgt. Das Verfahren gestattet eine weitgehende Kompensation des Spannungsabfalls in der Lösung. Die Gegenelektrode bestand aus einer Platinwendel, die in eine mit Leitelektrolyten gefüllte Glasfritte taucht.

5.1.5. Zellaufbau und Meßinstrumente

Die folgende Abbildung (13) zeigt die Elektrolysezelle mit den drei Elektroden im Schnitt. Die Elektrodenräume sind durch D_4 -Fritten von der Depolarisatorlösung getrennt.



Die Messungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Wasser und Sauerstoff sind elektroaktiv und wirken selbst als Depolarisatoren. Um Überlagerung von Stufen oder chemischen Reaktionen der Verbindungen zu vermeiden, schließt man beide von vornherein im Versuch aus. Dazu arbeitet man unter getrocknetem und sorgfältig von Sauerstoff befreitem Stickstoff.

Die DC-Voltametrie, Cyclische Voltametrie und Coulometrie wurden mit folgenden Geräten ausgeführt.

Spannungsquelle: Voltage Scan Generator VSG 72,
Potentiostat: Potential Control Amplifier PCA 72C,
Coulometer: Integrator SSI 70 der Fa.Bank Elektronik, Göttingen
Schreiber: Servoger XY der Fa.Metrawatt, Nürnberg,
Digital-Multimeter: T 2201 der Fa.Hartmann & Braun, Frankfurt.

5.2. Allgemeine Methoden

Dünnschichtchromatogramme wurden in allen Fällen auf Kieselgelplatten 60 F₂₅₄ (Fa.Merck) in Benzol/Methanol 9:1 (v/v) oder Benzol/n-Heptan/Acetonitril 3:2:1 (v/v/v) durchgeführt; Entwicklung erfolgte durch Einstellen des getrockneten Chromatogramms in einem mit Joddampf gesättigten Chromatographie-Tank oder durch UV Belichtung: Universal UV Lampe Typ TL-900 Fa.CAMAG West Berlin.

Ultrarot- und Elektronen-Spektren

Die Ultrarot-Spektren wurden ausnahmslos in Kaliumbromid-Preßlingen aufgenommen. Die Schichtdicke betrug 1:200.

Gerät: Perkin-Elmer, Inferacord Spektrophotometer,
Modell 137.

Elektronen-Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell M 25 aufgenommen. Als Lösungsmittel für die Proben diente in jedem Fall Dichlormethan (p.a.) Fa. Merck. Die Maxima wurden mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 0,25 μ /sec bestimmt.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Sandoz, Basel, durchgeführt.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Verbindungen wurden mit einem Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli bestimmt, es sind keine korrigierten Werte.

5.3. Herstellung der Verbindungen

5.3.1. Ausgangsprodukte

1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol^{76,158)}

52 g (0,2 Mol) 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (reines, kristallines Produkt) werden in einem 500 ml Einhalsrundkolben mit 80 g feingepulvertem Kaliumfluorid und soviel abs. Benzol gemischt, daß der Kolben zu 2/3 gefüllt ist. Zur vollständigen Entwässerung des KF wird nun unter starkem Rühren die Hälfte des Benzols abdestilliert, anschließend erneut mit Benzol aufgefüllt und der Vorgang wiederholt. Danach werden 250 ml Diäthylenglykoldimethyläther (über Natrium gekocht und destilliert) eingefüllt und das restliche Benzol durch allmähliche Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkt des Diglyme (155-160°C) entfernt. Nun wird der Destillationsaufsatz schnell durch einen Rückflußkühler ersetzt und die Mischung 2¹/₂ Std. unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Darauf wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 0,1 Torr und 50-60°C Badtemperatur weitgehend abgezogen, dann eine Destillationsbrücke aufgesetzt und durch allmähliche Temperaturerhöhung bis 120°C/0,05-0,01 Torr (beginnende Sublimation) Lösungsmittelreste entfernt. Man setzt nun einen Kühlfinger auf und sublimiert zwischen anfangs 130°C bis schließlich 200°C das Trifluor-tricyanbenzol bei 0,01 Torr heraus. In gewissen Zeitabständen wird dabei unterbrochen und sublimiertes

Produkt vom Kühlfinger abgekratzt (Vorsicht, HF-Dämpfe!!). Wir erhalten 34 g (81 %) grünlich-weißes Fluorid, das zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Aus Chloroform lassen sich lange Kristallnadeln erhalten.

Der strikte Ausschluß von Feuchtigkeit ist für das Gelingen dieser Synthese unerläßlich.

Pentacyanphenol¹⁵⁹⁾

5,0 g (0,022 Mol) Hexacyanbenzol werden in einer Mischung von 500 ml reinem Dioxan und 150 ml Wasser solange unter Rückfluß gekocht (ca. 24 Std.), bis bei einer Probe mit Pyren keine Grünfärbung mehr auftritt, was Ausgangsprodukt (CT-Komplex) anzeigt, sondern nur noch Rotfärbung ergibt (CT-Komplex des Pentacyanphenols). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (Vorsicht, Blausäure!!) bleiben 5 g gelbe Blättchen zurück (95 %, berechnet auf Monohydrat), die sich bei 210°C unter Grünfärbung zersetzten. Für die weiteren Umsetzungen ist dieses Produkt genügend rein. Zum Umkristallisieren eignet sich eine Mischung aus Chloroform/Aceton 1:1.

Chlorpentacyanbenzol aus Pentacyanphenol⁷⁵⁾

4,5 g (0,019 Mol) rohes Pentacyanphenol werden in 20 ml frisch destilliertem Phosphoroxidchlorid und 3 ml Pyridin 5 min. unter Rückfluß erhitzt und unter kräftigem Rühren auf 1 kg Eis gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wird nach weiteren 45 min. Rühren (wobei sich die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt) abgesaugt und im Vakuum über KOH getrocknet. Es ergaben sich 4 g (90 %) an rohem Chlorpentacyanbenzol, das sich aus Chloroform/Aceton 1:1 oder Acetonitril umkristallisieren ließ. Ein reines Produkt wurde durch Sublimation bei 150°C/0,5 Torr erhalten.

Brom-2,4,6-tricyanbenzol aus Bromesitylen⁵⁷⁾

40 g Bromesitylen werden in einer Lösung von 10 g Natriumhydroxid in einem Liter Wasser suspendiert. Man erhitzt zum Sieden und trägt unter Rühren im Verlauf von 8 Std. portionsweise 210 g Kaliumpermanganat ein, hält danach noch 3-4 Std. am Sieden, reduziert überschüssiges Permanganat mit einigen Millilitern Methanol und filtriert die siedend heiße Lösung. Den Braunstein wäscht man dreibis viermal mit 150 ml-Portionen kochenden Wassers und dampft die vereinigten wasserklaren Filtrate im Vakuum auf etwa 400 ml ein. Die Lösung wird mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert (Vorsicht, anfangs heftiges Schäumen). Es wird soviel HNO_3 zugegeben, daß der bei

langsamer Zugabe intermediär entstehende dicke Brei wieder dünnflüssig wird. Ungeachtet eines noch vorhandenen Niederschlages extrahiert man die Lösung im Kutscher-Steudel-Apparat mit Diisopropyläther. Im allgemeinen kann nach 5 Std. nichts mehr aus der wäßrigen Phase extrahiert werden. Die Bromtrimesinsäure hat sich zum Teil als feste weiße Kruste im Kolben abgeschieden, die sich nur sehr schwer ohne Zerstörung des Kolbens entfernen läßt. Man gewinnt die Säure am bequemsten, indem man die Isopropyläther-Lösung (ca. 500 ml) mit etwa 100 ml Wasser versetzt und im Vakuum zur Trockne eindampft. Es werden so 46 g (80 % d.Th.) als weißes Pulver erhalten; F_p 260-275°C unter Zersetzung. Zur weiteren Verarbeitung ist das Produkt genügend rein.

29 g der rohen Bromtrimesinsäure kocht man unter Rühren mit einem dreimolaren Überschuß an frisch destilliertem Thionylchlorid (66 ml) 6-7 Std. am Rückfluß. Die braune ölige Reaktionslösung wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 500 ml absolutem Benzol aufgenommen und unter kräftigem Rühren und Überleiten von trockenem Ammoniak zum Amid umgesetzt. Nach 10-12 Std. ist ein hellbrauner Brei entstanden, den man im Vakuum zur Trockne eindampft. Den trockenen Rückstand löst man in heißem Wasser (ca. 2 L), setzt Aktivkohle zu und filtriert. Aus der meist farblosen, höchstens schwach gelben Lösung scheidet sich beim Abkühlen das Bromtrimesinsäuretriamid in weißen Nadeln ab. 27 g (95 % d.Th.): F_p 315-317°C (Zersetzung).

28,5 g Bromtrimesinsäure-triamid erhitzt man mit 20 g trockenem Natriumchlorid in 200 ml Phosphoroxidtrichlorid 5-6 Std. unter Rühren am Rückfluß. Dann dampft man die Reaktionsmischung im Vakuum zur Trockne ein und trägt den festen Rückstand in 300 ml Eiswasser ein. Das ungelöste Produkt wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum (das Trinitril wird aus der benzolischen Lösung mit Kristallbenzol abgeschieden): 17,4 g = 75 % d.Th.; F_p 212-215°C.

5.3.2. Die Umsetzungen mit Phenylhydrazin

1,3-Difluor-5-phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (I)

Zu einer Lösung von 2,1 g 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol (0,01 Mol) in 300 ml absolutem Benzol läßt man unter Rühren 2,26 g Phenylhydrazin (0,02 Mol) in 200 ml Benzol bei 10-15°C während 8 Std. zutropfen. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur hat sich ein gelber Niederschlag abgeschieden. Das Lösungsmittel wird abgesaugt und der Rückstand mit Wasser und schließlich mit Petroläther (40-60) sehr gut gewaschen. Dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol ergaben 2,3 g = 77,7 % d.Th. I feinkristallines analysenreines zitronengelbes Produkt von F_p 240°C.

1,3-Dichlor-5-phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (II)

Zur siedenden Lösung von 5,4 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (0,02 Mol) in 200 ml absolutem Benzol läßt man unter Rühren 4,4 g Phenylhydrazin (0,04 Mol) in 50 ml Acetonitril während 5-6 Std. zutropfen. Man rührt noch eine Stunde, läßt abkühlen, saugt vom Niederschlag ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 100 ml heißem Äthanol aufgenommen und bei 0°C über Nacht kristallisiert. Das Produkt wird in Acetonitril umkristallisiert. Es ergaben sich 6,5 g = 94,4 % d.Th. II in Form dunkelgelber kompakter Kristalle von F_p 255°C. Zur Analyse wird dreimal aus Acetonitril umkristallisiert und bei 80°C im Vakuum getrocknet.

Phenylhydrazo-pentacyanbenzol (III)

Zu einer Lösung von 1,9 g Chlorpentacyanbenzol (0,008 Mol) in 50 ml Acetonitril läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren 1,73 g Phenylhydrazin (0,016 Mol) in 25 ml Acetonitril während 30 min. zutropfen. Sofort nach Zugabe des Phenylhydrazins scheidet sich ein Niederschlag ab. Man rührt noch vier Tage bei Raumtemperatur, saugt ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Kristallisation des Rückstandes aus Äthanol ergab 1,7 g = 68,7 % d.Th. III violetter prismatischer Kristalle von Z.p. 265-268°C.

Phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (IV)

Zur siedenden Lösung von 5,8 g Brom-2,4,6-tricyanbenzol (0,025 Mol) in 25 ml Acetonitril läßt man unter Rühren 3,24 g Phenylhydrazin (0,03 Mol) und 7,5 g Triäthylamin (0,075 Mol) in 25 ml Dimethylformamid während 30 min. zutropfen. Die Reaktionsmischung wird anschließend 48 Std. unter Rückfluß gekocht. Die flüchtigen Bestandteile wurden nach dem Abkühlen im Vakuum entfernt. Der dunkelrote Rückstand wird mit Wasser und anschließend mit Äther gewaschen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Acetonitril (9:1) erhält man 4,5 g = 72 % d.Th. IV in Form ockergelber Nadeln. F_p 275°C.

Phenylhydrazo-2,4,6-trinitrobenzol (V) nach E.Fischer⁵⁵⁾

2 g Pikrylchlorid (0,0081 Mol) werden in 40 ml heißem absolutem Äthanol gelöst, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und dazu, im Laufe von 3 min., in kleinen Portionen 1,94 g Phenylhydrazin (0,018 Mol) gegeben, welches mit wenig Äthanol verdünnt ist. Jedesmal entsteht an der Stelle, wo die Base einfließt, eine tiefdunkle Färbung, welche aber beim Rühren sofort in Rot umschlägt. Schon dabei fiel das Reaktionsprodukt in sehr schönen roten Blättchen aus. Der Niederschlag wird nach 15 min. abfiltriert, mit Äthanol ausgewaschen und dann mit heißem Wasser ausgelaugt. Kristallisation aus Äthanol ergab 2,5 g = 96,7 % d.Th. V mit Zersetzungspunkt von 185°C.

1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI)

Zu 3,1 g 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol (0,015 Mol) in 50 ml Acetonitril wird innerhalb 30 min. bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 7,56 g Phenylhydrazin (0,07 Mol) in 50 ml Acetonitril zugetropft. Die Lösung erwärmt sich schwach und farbloses Produkt beginnt auszufallen. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluß wird auf 20°C abgekühlt. Das Produkt wird abgesaugt und mit kaltem Acetonitril mehrmals gewaschen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril ergaben sich 4,3 g = 75 % d.Th. VI in Form farbloser Nadelbüschel mit einem Schmelzpunkt von 262°C.

1-Chlor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VII)

Zu einer Lösung von 2,7 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (0,01 Mol) in 100 ml Acetonitril läßt man bei 40°C unter Rühren 4,8 g Phenylhydrazin (0,044 Mol) in 100 ml Acetonitril während 30 min. zutropfen. Man kocht 6 Std. am Rückfluß und läßt dann auf 20°C abkühlen. Das gelbe Produkt wird abgesaugt, mit Wasser und anschließend mit Äther gewaschen. Kristallisation aus Acetonitril ergibt 3 g = 75 % d.Th. VII. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Acetonitril ergab sich nach Trocknen bei 80°C ein feinkristallines analysenreines Produkt von F_p 280°C.

1-Phenoxy-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VIII)

1,5 g Natrium werden mit 500 ml absolutem Äthanol zur Reaktion gebracht. Zu 25 ml dieser Lösung (0,0033 Mol) gibt man unter Stickstoff bei Raumtemperatur 0,31 g Phenol (0,0033 Mol) in 10 ml absolutem Äthanol und rührt 3 Std. Unter Stickstoff tropft man diese Lösung zur siedenden Lösung von 1,26 g 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI) (0,0033 Mol) in 170 ml Acetonitril. Nach der Zugabe wird weitere 24 Std. am Rückfluß gekocht und anschließend 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Eindampfen im Vakuum wäscht man den Rückstand mit Wasser und anschließend mit Äther. Das Rohprodukt läßt sich aus Äthanol umkristallisieren, wobei 1,7 g = 80 % d.Th. VIII in Form braun-oranger Kristalle vom Zersetzungspunkt 118-120°C entstehen.

1-Thiophenyl-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (IX)

Zur siedenden Lösung von 1,28 g 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI) (0,0033 Mol) in 170 ml Acetonitril läßt man eine Lösung von 0,5 g Thiophenol (0,0033 Mol) und 0,5 g Triäthylamin (0,005 Mol) in 30 ml Acetonitril zutropfen. Nach anschließendem 5-stündigem Kochen kühlt man die Lösung ab und entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in heißem Äthanol aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisiert IX in

Form zitronengelber Nadeln (Ausbeute 1,3 g = 83,2 %
d.Th. IX, F_p 250°C).

1-Thiododecanyl-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyan-
benzol (X)

1,5 g Natrium werden mit 500 ml absolutem Äthanol zur Reaktion gebracht. Zu 25 ml dieser Lösung (0,0033 Mol) gibt man unter Stickstoff bei 0°C 0,67 g Dodecanthiol (0,0033 Mol) in 10 ml absolutem Äthanol und rührt 30 min. Diese Lösung tropft man zur siedenden Lösung von 1,26 g 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI) (0,0033 Mol) in 170 ml Acetonitril. Nach der Zugabe wird 5 Std. unter Rückfluß gekocht und dann im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 20 ml heißem Äthanol aufgenommen. Beim Abkühlen auf 0°C kristallisierten 1,3 g = 69,6 % d.Th. X in Form grünlich feiner Kristalle vom Zersetzungspunkt 70-75°C.

1-Piperidino-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (XI)

1,26 g 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI) (0,0033 Mol) werden in 170 ml Acetonitril zum Sieden erhitzt. Dazu werden während 30 min. 1,7 g Piperidin (0,02 Mol) in 20 ml Acetonitril getropft; anschließend wird weitere 30 Std. unter Rückfluß gekocht.

Nach Abkühlen auf 0°C werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert. Zweimalige Kristallisation ergab $1,2 \text{ g} = 81 \% \text{ d.Th. XI}$ in Form dottergelber Rhomben von $F_p \ 250^{\circ}\text{C}$.

Trisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (XII)

$3,1 \text{ g}$ 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol ($0,015 \text{ Mol}$) werden in 10 ml Acetonitril gelöst. Außerdem werden $16,2 \text{ g}$ Phenylhydrazin ($0,15 \text{ Mol}$) in 15 ml Acetonitril gelöst. Beide Lösungen werden unter Stickstoff in einem Bombenrohr ($\phi \ 3 \text{ cm}$, $L = 50 \text{ cm}$) vereint und das Rohr abgeschmolzen. Man läßt im Autoklaven bei 134°C (2 atm) 5 Std. lang reagieren. Anschließend wird das Rohr bis auf -10°C abgekühlt, wobei ein farbloses Produkt ausfällt. Das Rohr wird geöffnet, das Produkt filtriert und mit warmem (40°C) Wasser, anschließend mit Acetonitril gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält $1,76 \text{ g} = 25 \% \text{ d.Th. XII}$ in Form farbloser keilförmiger Nadeln. $F_p \ 275^{\circ}\text{C}$.

5.3.3. Oxidation der Hydrazoderivate I bis XII

1,3-Difluor-5-phenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XIII)

0,8 g 1,3-Difluor-5-phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (I) (0,0027 Mol) werden in 60 ml trockenem Aceton gelöst und 5,4 g geglühtes Natriumsulfat (0,054 Mol) zugegeben. Nachdem man im verschlossenen Kolben 10 min. gerührt hat, werden 6,45 g aktives Bleidioxid (0,027 Mol) zugeetzt. Die Lösung färbt sich sofort rot. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert man und wäscht den Rückstand mit Aceton, bis dieses farblos abläuft. Das Filtrat wird bis auf 10 ml eingengt. Nach 24-stündigem Stehenlassen bei 0°C wird das karminrote Produkt abgesaugt 0,45 g = 57 % d.Th. XIII. Z.p. 310-313°C.

1,3-Dichlor-5-phenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XIV)

1 g 1,3-Dichlor-5-phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (II) (0,003 Mol) werden analog der Fluorverbindung mit 7,17 g aktivem Bleidioxid (0,03 Mol) unter Zusatz von 6 g geglühtem Natriumsulfat in 100 ml trockenem Aceton oxidiert. Nach Filtration, Einengen und Stehenlassen bei 0°C, wie für XIII beschrieben, fallen glänzende rote, kompakte Kristalle aus; 0,6 g = 61,3 % d.Th. XIV, Z.p. 275-277°C.

Phenylazo-pentacyanbenzol (XV)

1,2 Phenylhydrazo-pentacyanbenzol (III) (0,0039 Mol) wurde ebenfalls analog der Herstellung der Verbindung XIII mit 7,72 g aktivem Bleidioxid (0,039 Mol) und 9 g geglühtem Natriumsulfat in 125 ml trockenem Aceton nach dreistündigem Rühren oxidiert. Nach Filtration und Eindampfen der Lösung bleibt ein dunkler Lack zurück, der sich aus Äthanol als violetteres Produkt abscheidet. 0,6 g = 50 % d.Th. XV; Z.p. 290-292°C.

Phenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XVI)

1 g Phenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (IV) (0,0039 Mol) wird entsprechend der Herstellung der Verbindung XV mit 9,2 g aktivem Bleidioxid (0,039 Mol) unter Zusatz von 10,95 g geglühtem Natriumsulfat in 125 ml trockenem Aceton oxidiert. Der rote Lack wird mit heißem Äthanol aufgenommen. Bei 24-stündigem Stehenlassen bei 0°C wird das feine purpurrote Produkt abgeschieden. Es läßt sich aus Benzol/Acetonitril* (9:1) umkristallisieren. 0,63 g = 63 % d.Th. XVI; Z.p. 305-307°C.

Phenylazo-2,4,6-trinitrobenzol (XVII)

0,96 g Phenylhydrazo-2,4,6-trinitrobenzol (V) (0,003 Mol) wird ebenfalls analog der Herstellung der Verbindung XIII mit 7,17 g aktivem Bleioxid (0,03 Mol) und 12 g geglühtem Natriumsulfat in 125 ml trockenem Aceton oxidiert. Der Eindampfrückstand wird aus Äthanol umkristallisiert zu orange-roten Nadeln; 0,66 g = 70 % d.Th. XVII.
Z.p. 143-145°C.

1-Fluor-3,5-bisphenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XVIII)

1 g 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI) (0,0026 Mol) wird in 200 ml trockenem Aceton mit 5,2 g geglühtem Natriumsulfat und 12,43 g aktivem Bleidioxid (0,052 Mol) 90 min. gerührt. Anschließend wird filtriert und eingeeengt. Beim Abkühlen wird ein violettes Produkt aus der Acetonlösung abgeschieden, das sich aus Benzol umkristallisieren läßt. 0,58 g = 58 % d.Th. XVIII, Z.p. 290-292°C.

1-Chlor-3,5-bisphenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XIX)

0,8 g 1-Chlor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VII) (0,002 Mol) wird analog der Herstellung der Verbindung XVIII mit 9,27 g aktivem Bleidioxid unter Zusatz von 5 g geglühtem Natriumsulfat oxidiert. Das violette

Produkt läßt sich aus Benzol umkristallisieren. 0,44 g
= 55 % d.Th. XIX; Z.p. 292-295°C.

1-Phenoxy-3,5-bisphenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XX)

1 g 1-Phenoxy-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol
(VIII) (0,0021 Mol) wird mit 10,5 g aktivem Bleidioxid
(0,043 Mol) unter Zusatz von 6,2 g geglühtem Natriumsul-
fat in 125 ml trockenem Aceton oxidiert. Nach 90-minü-
tigem Rühren wird filtriert und eingengt. Ein tief
dunkelviolettes Produkt wird abgeschieden und abgesaugt.
Es läßt sich aus Acetonitril umkristallisieren. 0,5 g
= 52 % d.Th. XX; Z.p. 320-323°C.

1-Thiophenyl-3,5-bisphenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XXI)

0,95 g 1-Thiophenyl-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyan-
benzol (IX) (0,002 Mol) wird ebenfalls mit 9,6 g akti-
vem Bleidioxid (0,04 Mol) unter Zusatz von 16 g geglüh-
tem Natriumsulfat in 300 ml trockenem Aceton oxidiert.
Nach 90-minütigem Rühren wird filtriert und eingedampft.
Das tief dunkelviolettes Produkt wird in heißem Äthanol
aufgenommen. Es läßt sich aus Äthanol umkristallisieren.
0,7 g = 75 % d.Th. XXI; Z.p. 308-311°C.

1-Thiododecanyl-3,5-bisphenylazo-2,4,6-tricyanbenzol

(XXII)

1 g 1-Thiododecanyl-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (X) (0,0018 Mol) wird analog der Herstellung der Verbindung XXI mit 8,4 g aktivem Bleidioxid (0,036 Mol) unter Zusatz von 5 g geglühtem Natriumsulfat in 50 ml trockenem Aceton nach 90-minütigem Rühren oxidiert. Der Rückstand läßt sich aus Äthanol zu tief dunkelvioletten Blättchen umkristallisieren. 0,61 g = 60 % d.Th. XXII; Z.p. 155-157°C.

1-Piperidino-3,5-bisphenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XXIII)

1 g 1-Piperidino-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (XI) (0,0022 Mol) wird wie vorstehend mit 10,5 g aktivem Bleidioxid (0,044 Mol) unter Zusatz von 6,24 g geglühtem Natriumsulfat in 125 ml trockenem Aceton während 90-minütigem Rühren oxidiert. Nach Filtrieren und Einengen wird ein ebenfalls tief violetttes Produkt abgeschieden. Es läßt sich aus Acetonitril umkristallisieren. 0,54 g = 55 % d.Th. XXIII. Z.p. 283-285°C.

Trisphenylazo-2,4,6-tricyanbenzol (XXIV)

1 g Trisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (XII)
(0,002 Mol) werden in 600 ml trockenem Aceton gelöst und
6 g geglühtes Natriumsulfat zugegeben. Nachdem man im
verschlossenen Kolben 10 min. gerührt hat, werden 14,34 g
aktives Bleidioxid (0,06 Mol) zugesetzt. Nach 8-minütigen
Rühren bei Raumtemperatur filtriert man und wäscht
den Rückstand mit Aceton, bis dieses farblos abläuft.
Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand aus Benzol
umkristallisiert. 0,56 g = 60 % d.Th. XXIV; Z.p.
314-317°C.

Tabelle 10: Präparative und analytische Daten der Hydrazo-Verbindungen

Sub- stanz	Kristal- liert aus	% Ausb.	Fp. °C	Trock- nung b) HV/24h	Mol.Masse Ber.	Summen- formel	C	H	N	F	Cl	O	S
I	Benzol/ Aceto- nitril (9:1)	76	240	80°C	295.261	$C_{15}H_{17}N_5F_2$	Ber. 61.0 Gef. 61.3	2.4 2.6	23.7 23.6	12.9 12.5	-	-	-
II	Aceto- nitril	94	255	80°C	328.175	$C_{15}H_{17}N_5Cl_2$	Ber. 54.9 Gef. 54.6	2.1 2.0	21.3 21.4	-	21.6 21.5	-	-
III	Äthanol	69	265- 268 ^{a)}	80°C	309.299	$C_{17}H_{17}N_7$	Ber. 66.0 Gef. 59.6	2.3 2.1	31.7 31.4	-	-	-	-
IV	Benzol/ Aceto- nitril (9:1)	72	275	80°C	259.277	$C_{15}H_{19}N_5$	Ber. 69.5 Gef. 69.1	3.5 3.2	27.0 27.2	-	-	-	-
V	Äthanol	97	185	40°C	319.244	$C_{12}H_{19}N_5O_6$	Ber. 45.1 Gef. 45.0	2.8 2.7	21.9 22.0	-	-	30.3 30.3	-
VI	Aceto- nitril	75	262	80°C	383.399	$C_{21}H_{14}N_7F$	Ber. 65.8 Gef. 65.4	3.7 3.9	25.6 25.4	5.0 4.8	-	-	-

a) unter Zersetzung;

b) HV = Hochvakuum (0.02-0.05 Torr)

Sub- stanz	Kristal- liert aus	% Ausb.	Fp., °C	Trock- nung b) HV/24h	Mol.Masse Ber.	Summen- formel	Analyse				
							C	H	N	F	S
VII	Aceto- nitril	75	280	80°C	399.856	$C_{21}H_{14}N_7Cl$	Ber. 63.1	3.5	24.5	-	-
							Gef. 63.2	3.5	24.6	-	-
VIII	Äthanol	80	118-a) 120	25°C	457.505	$C_{27}H_{19}N_7O$	Ber. 70.9	4.6	21.4	-	-
							Gef. 70.5	4.5	21.6	-	-
IX	Äthanol	83	250	80°C	473.571	$C_{27}H_{19}N_7S$	Ber. 68.5	4.0	20.7	-	-
							Gef. 68.1	3.8	20.5	-	-
X	Äthanol	70	70-75-a)	80°C	565.797	$C_{33}H_{39}N_7S$	Ber. 70.1	6.9	17.3	-	-
							Gef. 69.6	7.1	17.3	-	-
XI	Aceto- nitril	81	250	80°C	448.552	$C_{26}H_{24}N_8$	Ber. 69.6	5.4	25.0	-	-
							Gef. 69.4	5.6	25.0	-	-
XII	Aceto- nitril	25	275	80°C	471.537	$C_{27}H_{21}N_9$	Ber. 68.8	4.5	26.7	-	-
							Gef. 68.3	4.7	26.4	-	-

a) unter Zersetzung;

b) HV = Hochvakuum (0.02-0.05 Torr)

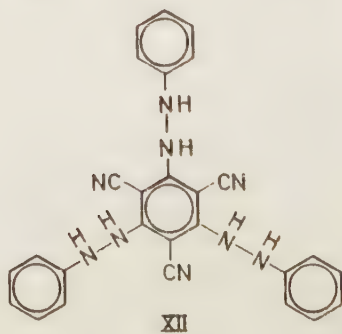
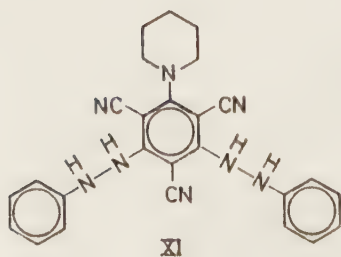
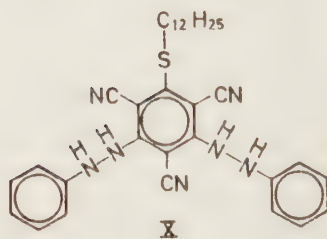
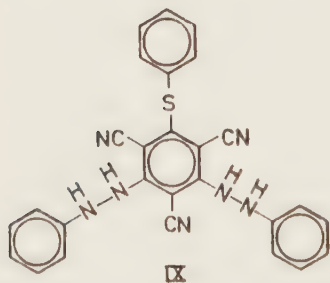
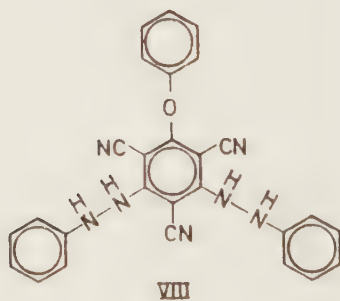
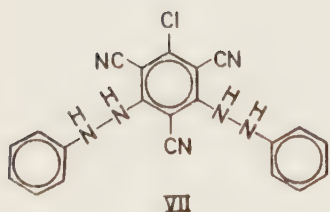
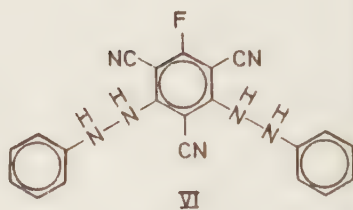
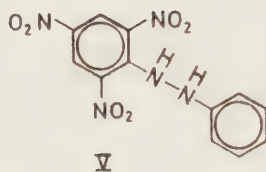
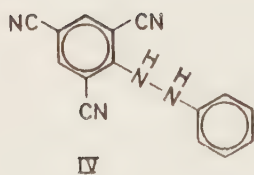
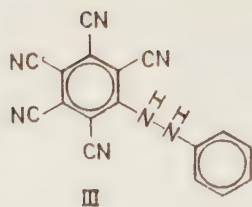
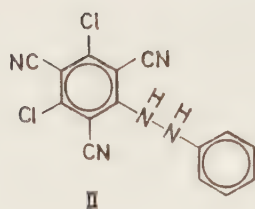
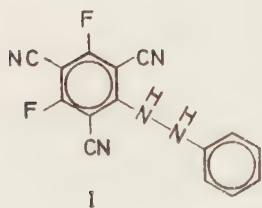
Fortsetzung Tabelle 10: Präparative und analytische Daten der Azo-Verbindungen

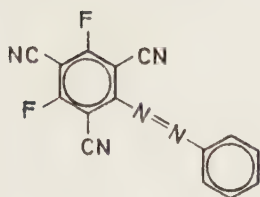
Sub- stanz	Kristal- lisiert aus	% Ausb.	Zers.- p _{OC}	Trock- nung b) HV/24h	Mol.Masse Ber.	Summen- formel	Analyse				C	H	N	F	Cl	O	S
XIII	Aceton	57	310- 313	80°C	293.245	C ₁₅ H ₅ N ₅ F ₂	Ber. 61.4 Gef. 61.0	1.7 1.8	23.9 23.4	13.0 12.7	-	-	-	-	-	-	-
XIV	Aceton	61	275- 277	80°C	326.159	C ₁₅ H ₅ N ₅ Cl ₂	Ber. 55.2 Gef. 54.8	1.5 1.7	21.5 21.7	-	21.7 21.5	-	-	-	-	-	-
XV	Äthanol	50	290- 292	80°C	307.283	C ₁₇ H ₇ N ₇	Ber. 66.4 Gef. 66.0	1.6 1.8	31.5 31.2	-	-	-	-	-	-	-	-
XVI	Benzol/ Aceto- nitril (9:1)	63	305- 307	80°C	257.261'	C ₁₅ H ₇ N ₅	Ber. 70.0 Gef. 69.6	2.7 2.8	27.2 26.8	-	-	-	-	-	-	-	-
XVII	Äthanol	70	143- 145	40°C	317.228	C ₁₂ H ₇ N ₅ O ₆	Ber. 45.4 Gef. 45.8	2.2 2.1	22.1 21.7	-	-	-	-	-	-	30.3 30.4	-
XVIII	Benzol	58	290- 292	80°C	379.367	C ₂₁ H ₁₀ N ₇ F	Ber. 66.5 Gef. 66.1	2.7 2.9	25.8 25.4	5.0 5.1	-	-	-	-	-	-	-

a) Beginn der Zersetzung der getrockneten und pulverisierten Substanz;
b) HV = Hochvakuum (0.02-0.05 Torr)

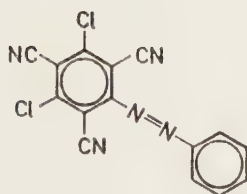
Sub- stanz	Kristal- liert aus	% Ausb. a)	Zers.- P _{OC}	Trock- nung b) HV/24h	Mol.Masse Ber.	Summen- formel	Analyse					
							C	H	N	F	Cl	O
XLX	Benzol	55	292- 295	80°C	395.824	C ₂₁ H ₁₀ N ₇ Cl	Ber. 63.7 Gef. 63.4	2.5 2.7	24.8 24.9	-	9.0 8.9	-
XX	Aceto- nitril	52	320- 323	80°C	453.473	C ₂₇ H ₁₅ N ₇ O	Ber. 71.5 Gef. 71.2	3.3 3.5	21.6 21.3	-	-	3.5 3.3
XXI	Äthanol	75	308- 311	80°C	469.539	C ₂₇ H ₁₅ N ₇ S	Ber. 69.1 Gef. 68.9	3.2 3.4	20.9 21.0	-	-	6.8 6.6
XXII	Äthanol	60	155- 157	40°C	561.765	C ₃₃ H ₃₅ N ₇ S	Ber. 70.6 Gef. 70.3	6.3 6.2	17.5 17.7	-	-	5.7 5.8
XXIII	Aceto- nitril	55	283- 285	80°C	444.520	C ₂₆ H ₂₀ N ₈	Ber. 70.3 Gef. 69.9	4.5 4.7	25.2 25.4	-	-	-
XXIV	Benzol	60	314- 317	80°C	465.489	C ₂₇ H ₁₅ N ₉	Ber. 69.7 Gef. 69.4	3.2 3.3	27.1 27.3	-	-	-

a) Beginn der Zersetzung der getrockneten und pulverisierten Substanz
b) HV = Hochvakuum (0.02-0.05 Torr)

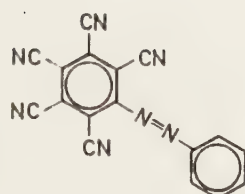




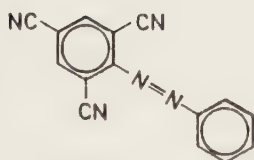
XIII



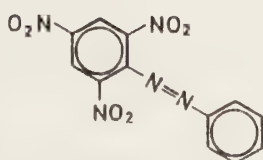
XIV



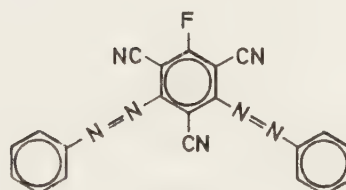
XV



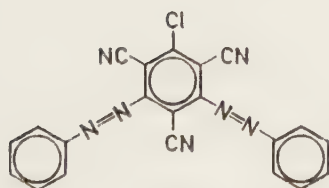
XVI



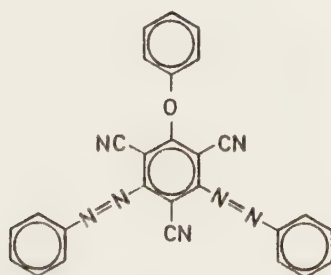
XVII



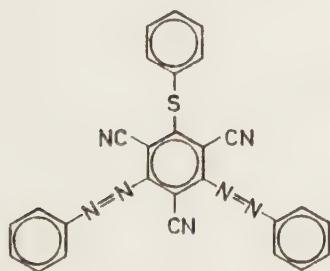
XVIII



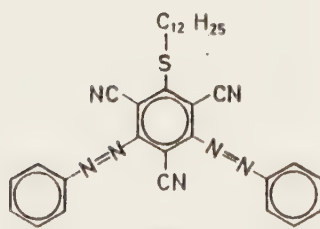
XIX



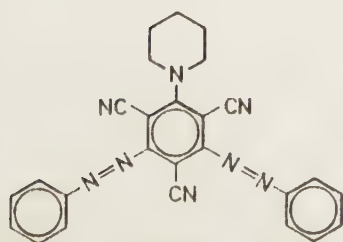
XX



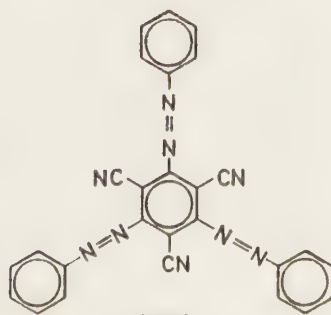
XXI



XXII



XXIII



XXIV

6. Zusammenfassung

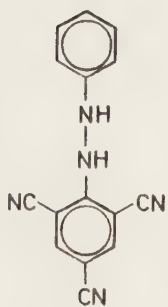
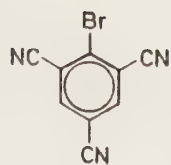
In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von cyanaktivierten Halogencyanbenzolen gegenüber Phenylhydrazin untersucht, die entstandenen Hydrazoderivate zu den entsprechenden Azoverbindungen oxidiert und beide Substanzklassen bezüglich Reinheit und Stabilität sowie bezüglich spektroskopischer und elektrochemischer Eigenschaften charakterisiert.

Als Reaktionspartner des Phenylhydrazins wurden 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol, 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol, Chlorpentacyanbenzol und Brom-2,4,6-tricyanbenzol eingesetzt. Die Umsetzungen sind auf S. 133 schematisch zusammengefaßt. Es ergaben sich dabei deutlich unterschiedliche Reaktivitäten der Halogenatome an den verschiedenen Cyanbenzolkernen. So ist bei den Trihalogen-tricyanbenzolen 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol und 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol einerseits eine deutliche Reaktivitätsabstufung zwischen den beiden Verbindungen selbst und andererseits auch zwischen den Halogenatomen am gleichen Reaktanten festzustellen. Fluor wird generell leichter substituiert als Chlor. Die Substitution eines Halogenatoms ist in beiden Fällen noch unter relativ milden Bedingungen möglich, die Disubstitution erfordert schon härtere Bedingungen und die Trisubstitution ist überhaupt nur noch beim Trifluor-tricyanbenzol möglich und auch hier nur in einer Druckreaktion. Außerdem läßt sich das Fluoratom im 1-Fluor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VI) im Gegensatz zum Chloratom im 1-Chlor-3,5-bisphenylhydrazo-2,4,6-tricyanbenzol (VII) noch relativ leicht nukleophil substituieren. Zur Umsetzung kommen (siehe Schema S. 134) Phenolat- sowie Alkyl- und Arylthiolationen und Piperidin. Man erhält so eine Reihe von Bisphenylhydrazoderivaten, die sich nur in einem Substituenten unterscheiden.

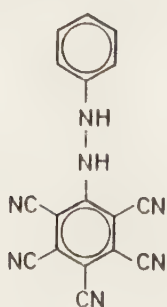
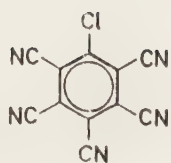
Die Hydrazoverbindungen I - XII sind in trockenem Aceton gelöst mit aktivem Bleidioxid bei Raumtemperatur leicht oxidierbar. Man erhält in allen Fällen tief rote Lösungen, aus denen nach dem Alfiltrieren des Bleidioxids, Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation die entsprechenden Azoverbindungen erhältlich sind. Die durchgeführten Reaktionen zur Bildung der Monoazoverbindungen XIII - XVI, der Bisazoverbindungen XVIII - XXIII und der Trisazoverbindung XXIV sind auf S. 135 schematisch zusammengestellt.

Alle hergestellten Hydrazo- und Azoverbindungen erwiesen sich nach mehrmaligem Umkristallisieren als DC-chromatographisch einheitlich. Sie sind in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur monatelang unzersetzt haltbar. In Lösung dagegen werden die Hydrazoderivate bei Luftzutritt allmählich zu den entsprechenden Azoverbindungen oxidiert. Beide Substanzklassen wurden durch Schmelzpunkt, Mikroanalyse, sowie IR- und UV-Untersuchungen charakterisiert. Desweiteren wurden elektrochemische Messungen (DC- und CV-Voltametrie) in Benzonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz durchgeführt. Arbeitselektrode war eine rotierende (DC) bzw. stehende (CV) Pt-Scheibenelektrode, ein Pt-Draht als Gegenelektrode sowie Ag/AgCl (Benzonitril/ $(\text{CH}_3)_4\text{N Cl}$ ges.) als Bezugsselektrode. Die Hydrazoverbindungen werden in diesem System auch elektrochemisch zu den Azoverbindungen oxidiert. Die Monohydrazoverbindungen (I - V) werden in einer einzigen Welle oxidiert ($E_{1/2}^I$: +1319 bis +1744 mV), wobei es sich um einen irreversiblen Zweielektronenübergang (Coulometrie) handelt. Entsprechend werden die Bishydrazoverbindungen (VI - XI) in zwei irreversiblen Zweielektronenübergängen ($E_{1/2}^I$: +1039 bis +1196 mV und $E_{1/2}^{II}$: +1398 bis +1596 mV) und die Trishydrazoverbindungen XII in drei irreversiblen Zweielektronenschritten ($E_{1/2}^I$: +946 mV, $E_{1/2}^{II}$: +1279 mV und $E_{1/2}^{III}$: +1591 mV) oxidiert. Die Meßergebnisse zeigten, daß die elektrochemischen Oxidationen der Mono- und Bishydrazoverbindungen stark zu den weiteren Substituenten am Tricyanbenzolkern beeinflußt werden

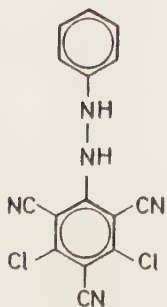
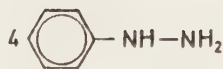
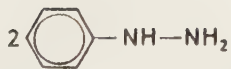
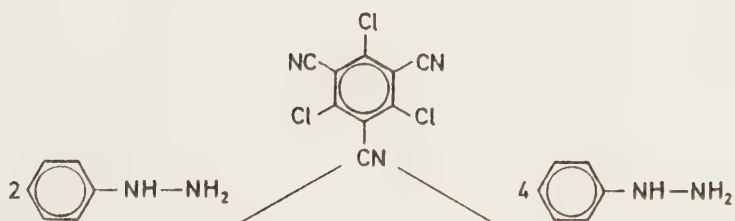
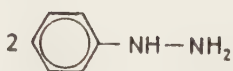
(siehe R_1 und R_2 bzw. R auf S. 135), wobei lineare Beziehungen zwischen den Halbstufenpotentialen und den induktiven Effekten der Substituenten bestehen. Die Monoazoverbindungen (XIII - XVII) lassen sich auch glatt elektrochemisch reduzieren, wobei die Reduktion in zwei reversiblen Einelektronenübergängen erfolgt, die wahrscheinlich dem jeweiligen Radikalanion bzw. Dianion zuzuordnen ist. Die Bishydrazoverbindungen (XVIII - XXIIf) und das Trisazoprodukt (XXIV) werden elektrochemisch in Benzonitril sehr leicht reduziert. Offensichtlich hat jedoch schon ein weiterer $\text{Ph}-\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}-$ -Substituent in 3-Stellung zum ersten eine derart destabilisierende Wirkung, daß sofort unübersichtliche chemische Folgereaktionen eintreten, wobei zum Teil Produkte entstehen, die wiederum elektrochemisch aktiv sind. Es war deshalb nicht möglich, bei den Bisazoverbindungen und dem Trisazoprodukt in Benzonitril auswertbare DC- oder CV-Voltamogramme zu erhalten.



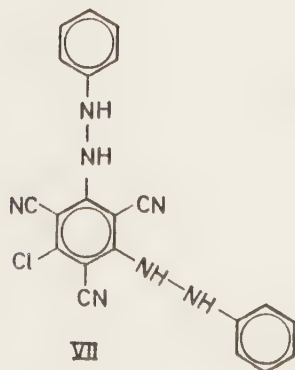
IV



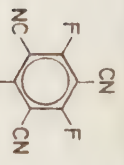
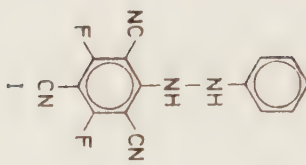
III



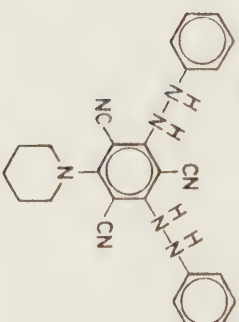
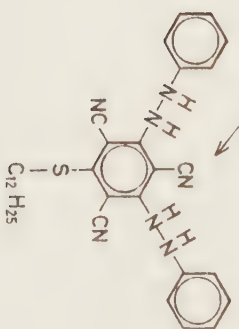
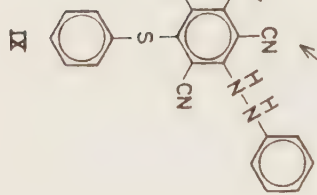
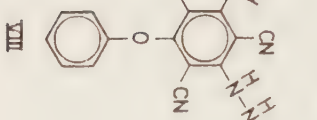
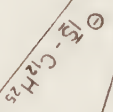
II

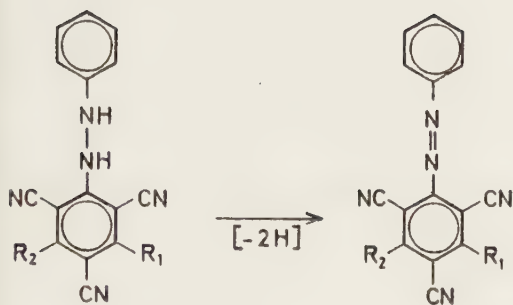


VII

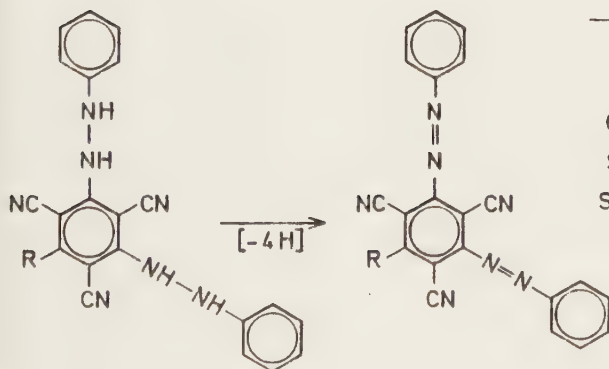


(Druckreaktion)

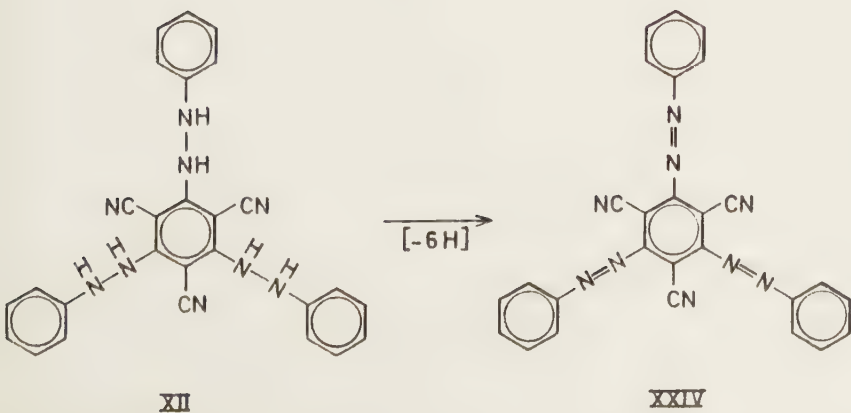




R ₁	R ₂	Hydrazo- verbindung	Azo- verbindung
F	F	I	XIII
Cl	Cl	II	XIV
CN	CN	III	XV
H	H	IV	XVI



R	Hydrazo- verbindung	Azo- verbindung
F	VI	XVIII
Cl	VII	XIX
O-C ₆ H ₅	VIII	XX
S-C ₆ H ₅	IX	XXI
S-C ₁₂ H ₂₅	X	XXII
N-C ₆ H ₅	XI	XXIII



7. Literaturverzeichnis

1. Einen ausführlichen Überblick über die Frühzeit der Farbstoffindustrie gibt: R.D.Welham, J.Soc.Dyes Colourists, 72, 28, 146, 181 (1963)
2. P.Griess, Ann. 113, 207 (1860)
3. E.Mitscherlich, Ann. 12, 311 (1834)
4. Ch.Nene, C.r. 52, 311 (1861)
5. P.Griess, Ann. 106, 123 (1858)
6. O.N.Witt, Ber. 42, 2953 (1909)
7. R.Möhlau, Ber. 16, 3080 (1883)
8. E.Knecht, J.Chem.Soc. 1537 (1924)
9. A.Dias, A.N.Kothare, V.V.Nadkarny, Current Sci. (Indian), 18, 261 (1949)
10. C.A. 44, 1435
11. K.H.Saunders, The aromatic Diazo-Compounds, 2.Aufl. London (1949) S.50ff.
12. P.Griess, J.Chem.Soc. 299 (1865)
13. E.Kneovenagel, Ber. 23, 2995 (1890)
14. C.A.Martus, J.pr.Chem. 28, 94 (1866)
15. DRP. 901175 und 905014, Cassella
16. A.Hantzsch, G.Reddelien, Die Diazoverbindungen (Berlin 1921)
17. O.Dimroth, Ber. 40, 2404 (1907)
18. P.Karrer, Ber. 48, 1398 (1915)
19. K.H.Meyer, Ber. 54, 2265 (1921)

20. Zusammenfassung der kinetischen Methoden, vgl. Hch. Zollinger, Chem. Rev. 51, 347 (1952)
21. C. Wittmer, Hch. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 37, 1954 (1954)
22. H. C. Brown, K. L. Nelson, The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, B. T. Books et al. New York (1955), Band III, S. 465
23. K. L. Nelson, J. Org. Chem. 21, 145 (1956)
24. P. Griess, Ber. 2, 132 (1876)
25. M. Locher, Ber. 21, 911 (1888)
26. D. Vorländer, F. Meyer, Ann. 320, 122 (1902)
27. H. H. Hodgson, F. Leigh, G. Turner, J. Chem. Soc. 744 (1942)
28. K. H. Saunders, W. A. Waters, J. Chem. Soc. 1154 (1946)
29. A. P. Terentiev, J. D. Mogiljanskij, Doklady Akad. USSR, 103, 91 (1955)
30. H. E. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 8. Aufl., Wien (1952), S. 328
31. T. Zincke, H. B. Bindenwald, Ber. 17, 3026 (1884)
32. H. E. Fierz-David, L. Blangey, H. Streiff, Helv. Chim. Acta, 29, 1718 (1946)
33. H. E. Fierz-David, L. Blangey, H. Kaul, Helv. Chim. Acta, 29, 1765 (1946)
34. J. H. Ziegler, M. Locher, Ber. 20, 834 (1887)
35. R. Anschütz, Ann. 294, 238 (1897)
36. R. Gnehm, L. Benda, Ann. 299, 124 (1898)
37. DRP. 34294, BASF

38. E.Bamberger, Ber. 29,102(1896)
39. E.Bamberger, R.Hübner, Ber. 36,3818(1903)
40. F.Ruggli, A.Courtin, M.Hinover, Ch.Petit Jean,
M.Stäubli, J.Rohrer, K.Hölzle, G.Bartusch, E.Iselin,
Helv.Chim.Acta, 15,75(1932); 17,982(1934); 21,711(1938);
24,1080(1941); 25,1533(1942); 26,813(1943); 27,1371,
1711(1944); 30,739(1947)
41. H.Dahn, H.V.Castelmur, Helv.Chim.Acta, 36,638(1953)
42. M.Krause, Ber. 22,124(1899)
43. K.V.Auwers, Ann. 30,989(1897)
44. E.Merian, Diss. ETH (1949), S.29-32
45. M.Martynoff, C.r. 223,747(1946); Bull. 214(1951)
46. A.Michaelis, Ber. 24,745(1891); Ann. 274,355(1893)
47. A.Michaelis, K.Petou, Ber. 31,994(1898)
48. H.E.Fiert-David, L.Blaughey, E.Marian, Helv.Chim.Acta,
34,846(1951)
49. O.Wallach, L.Belli, Ber. 13,525(1882)
50. E.Bamberger, Ber. 33,3192(1900)
51. G.M.Badger, R.G.Butterg, J.Chem.Soc. 2243(1954)
52. S.Hünig, K.H.Fritsch, H.Belli, Ann. 609,143,160,172
(1957); vgl. DAS 1000119, BASF
53. S.Hünig et al. Angew.Chem. 70,215(1958)
54. D.Y.Curtin, J.A.Ursprung, J.Org.Chem. 21,1221(1956)
55. E.Fischer, Ann. 190,132(1878)
56. St.Goldschmidt, K.Ronn, Chem.Ber. 55,628(1922)
57. J.Bretschneider, K.Wallenfels, Tetrahedron 24,1063
(1968)

58. J.Rieser, G.Kothe, K.Wallenfels, Liebigs Ann.Chem. 1398(1975)
59. J.Rieser, K.Wallenfels, Liebigs Ann.Chem. 1739(1976)
60. L.J.Goy-Lussac, Ann.Chem. 25,136(1815)
61. R.Wöhler, Liebigs Ann.Chem. 2,249(1832)
62. T.L.Cairns et al. J.Am.Chem.Soc. 80,2775(1958)
63. T.L.Cairns, Angew.Chem. 73,520(1961)
64. R.B.Kelly, G.Slomp, E.L.Caron, J.Org.Chem. 30,1036 (1965) (dort weitere Literaturangaben)
65. G.E.Lienhard, W.P.Jenks, J.Am.Chem.Soc. 87,3863(1965)
66. K.Wallenfels, Angew.Chem. 76,275(1964)
67. K.Wallenfels, G.Bochmann, Angew.Chem. 73,142(1961)
68. K.Wallenfels, D.Hofmann, W.Kern, Tetrahedron, 21, 2231(1965)
69. K.Wallenfels, G.Bochmann, D.Hofmann, R.Kern, Tetrahedron, 21,2239(1965)
70. C.D.Weis, J.Org.Chem. 27,3514(1962)
71. H.E.Simons, R.D.Vest, D.C.Blomstrom, I.R.Roland, T.L.Cairns, J.Am.Chem.Soc. 84,4746(1962)
72. K.Wallenfels, K.Friedrich, Tetrahedron Letters, 19, 1223(1963)
73. K.Wallenfels, F.Witzler, K.Friedrich, Tetrahedron, 23,1845(1967)
74. M.J.S.Dewar, P.J.Grisdole, J.Am.Chem.Soc. 84,3548(1962)
75. K.Friedrich, Dissertation Freiburg i.Br. 1964
76. S.Oeckl, Dissertation Freiburg i.Br. 1972

77. K.Friedrich, S.Oeckl, Chem.Ber. 103,3951(1970)
78. W.Davis, E.S.Wood, J.Chem.Soc. 1126(1928)
79. F.Micheel, W.Busse, Chem.Ber. 90,2049(1957)
80. Farbwerke Hoechst AG, Patent angem., Privatmitteilung
81. I.Ernest, "Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen
in der organischen Chemie", Springer-Verlag, Wien,
New York, 1972, S.103
82. C.G.Swain, C.B.Scott, K.H.Lohmann, J.Am.Chem.Soc. 75,
136(1953)
83. C.W.L.Bewan, J.Chem.Soc. 2340(1951)
84. J.F.Bunnet, R.E.Zahler, Chem.Rev. 49,273(1951)
85. J.F.Bunnet, Quart.Rev. 12,1(1958)
86. J.F.Bunnet, A.Levitt, J.Am.Chem.Soc. 70,2278(1948)
87. L.D.Freedman, G.O.Doak, J.Org.Chem. 21,811(1956)
88. E.C.Lim, Spectrochim.Acta, 19,1967(1963)
89. E.G.Hughes, C.K.Ingold, J.Chem.Soc. 244(1935)
90. J.Miller, A.J.Parker, J.Am.Chem.Soc. 83,117(1961)
91. F.Kloges, in: G.M.Schwab, "Katalyse in der organischen
Chemie", Springer-Verlag Wien 1943, Bd.2, S.260
92. J.Meisenheimer, Liebigs Ann.Chem. 323,205(1902)
93. F.Witzler, Dissertation Freiburg i.Br. 1965
94. R.Kuhn, F.A.Neugebauer, H.Trischmann, Angew.Chem.
76,230(1964)
95. R.Kuhn, H.Trischmann, ibid. 57,294(1963)
96. R.Kuhn, H.Trischmann, Monatsh.Chem. 95,457(1964)
97. D.L.Allora, B.C.Gilbert, R.O.C.Normann, Chem.Communs.
319(1965)

98. R.Kuhn, I.Hommer, Chem.Ber. 83,414(1950)
99. P.Neumann, Dissertation Freiburg i.Br. 1964
100. A.Burawoy, C.Turner, W.I.Hyslop, P.Roymakers, J.Chem. Soc. 82(1954)
101. G.N.Lewis, J.B.Biegeleisen, J.Am.Chem.Soc. 65,2101 (1943)
102. V.V.Ghaisas, B.J.Kane, F.F.Nord, J.Org.Chem. 23,560 (1958)
103. M.P.Pestemer, D.Brück, "Absorptions-Spektroskopie im sichtbaren und ultraviolett, in: Methoden d.organ. Chemie, Houben-Müller, 4.Aufl., Bd.3/2, Stuttgart (1955), S.717
104. W.Hanstein, Dissertation Freiburg i.Br. 1966
105. L.L.Karle, Acta Cryst. 14,497(1961)
106. H.A.Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag-Chemie Weinheim, 4.Aufl. 1975, S.356
107. H.Jakobi, H.Martin, H.Kuhn, Marburger Sitzungsber. 84,497(1962)
108. H.Jakobi, H.Kuhn, Z.Elektrochem. 66,46(1962)
109. R.Eckert, H.Kuhn, ibid. 64,356(1960)
110. A.E.Siegrist, P.Liechti, H.R.Meyer, K.Weber, Helv. Chim.Acta, 52,2521(1969)
111. E.A.Brande, J.Chem.Soc.(London), 379(1950)
112. H.V.Helmholtz, Wied.Ann. 7,337(1879)
113. A.Gouy, J.Phys.(4), 2,457(1910)
114. D.L.Chapman, Phil.Mag.(6), 25,475(1913)
115. O.Stern, Z.Elektrochem. 30,508(1928)

116. D.C.Grahame, Chem.Rev. 41,441(1947)
117. R.Brdicka, "Physikalische Chemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968, 7.Aufl.
118. R.N.Adams, "Electrochemistry at Solid Electrodes", Marcel Dekker, New York 1969
119. V.G.Levich, "Physicochemical hydrodynamics", Prentice Hall Engelwood Cliffs, New York 1965
120. P.Delahay, "Double Layer and Elektrode kinetics", Interscience Publischers, New York 1965
121. P.Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Kap.3, Interscience Publischers, New York 1954
122. H.H.Bauer, "Elektrodics", G.Thieme Verlag, Stuttgart 1972
123. H.Schmidt, M.V.Stackelberg, "Neuartige polarographische Methoden", Verlag Chemie 1962
124. W.Nernst, Z.Physik.Chem. 47,52(1904)
125. A.C.Riddiford, Adv.Elektrochem. 64,483(1960)
126. J.Tomes, Coll.Czech.Chem.Comm. 7,198(1935)
127. D.T.Sawyer, J.L.Roberts jr., "Experimental Elektrochemistry for Chemists", J.Wiley, New York 1974, S.118ff.
128. R.S.Nicholson, J.Shain, Anal.Chem. 36,706(1964)
129. R.S.Nicholson, Anal.Chem. 37,1351(1965)
130. R.S.Nicholson, J.Shain, Anal.Chem. 37,178(1965)
131. R.S.Nicholson, J.Shain, Anal.Chem. 37,190(1965)
132. R.S.Nicholson, J.Shain, Anal.Chem. 38,1406(1966)

133. M.L.Olmstead, R.G.Hamilton, R.S.Nicholson, Anal.Chem. 41,260(1969)
134. M.L.Olmstead, R.S.Nicholson, Anal.Chem. 41,851(1969)
135. A.C.Testa, W.H.Reinmuth, Anal.Chem. 33,1320(1961)
136. M.Michlmayer, D.T.Sawyer, J.Elektroanal.Chem. 23,
375(1969)
137. D.M.King, A.J.Bard, J.Am.Chem.Soc. 87,419(1965)
138. S.D.Ross, M.Finkelstein, E.J.Rudd, "Anodic Oxidation",
Academic Press, New York 1975, S.239ff.
139. K.G.Boto, F.G.Thomas, Aust.J.Chem. 24,975(1971)
140. J.Rieser, G.Abou-Elenien, K.Wallenfels, H.Baumgärtel,
Tetrahedron Letters, 27,2363(1976)
141. M.H.Elnagdi, H.M.Fahmy, J.Electroanal.Chem. 84,149
(1977)
142. A.S.Shawali, B.E.El-Anadouli, Can.J.Chem. 54,1205
(1976)
143. P.Zuman, "Substituent Effekts in Organic Polarography",
Oleum Press, New York 1967
144. R.R.Wells, Chem.Rev. 63,171(1963)
145. A.Weisberger, "Techniques of Chemistry", Wiley Inter-
science, New York 1971, Vol.I,IIa, S.423ff., S.531ff.
146. Chang Che-Man, Ph.D.Thesis, University of Illinois
1966
147. T.M.Florence, G.H.Aylword, Aust.J.Chem. 15,65(1962)
148. T.A.Gough, M.E.Peover, in: "Polarography 1964",
Proceeding of the Third International Congress,
Sauthhampton. Ed. G.J.Hills, Vol.II, S.1017
(Macmillan, London 1966)

149. G.H.Aylward, J.L.Garnett, J.H.Sharp, Anal.Chem. 39,457(1967)
150. ibid. Rev.Polarogr., Kyoto, 14,322(1967)
151. J.L.Sadler, A.J.Bard, J.Am.Chem.Soc. 90,1979(1968)
152. H.L.Holmes, D.J.Currie, Can.J.Chem. 47,4076(1969)
153. K.G.Boto, F.G.Thomas, Aust.J.Chem. 24,975(1971)
154. ibid. 26,1251(1973)
155. H.M.Koepp, H.Wendt, H.Strehlow, Z.Elektrochem. 64,
483(1960)
156. G.Wilkinson, J.Am.Chem.Soc. 74,6148(1952)
157. W.Sümmermann, Dissertation Freiburg i.Br. 1970
158. G.G.Yakobson, V.D.Shteingarts, G.G.Furin, N.N.Vo-
rozhtsov, Zh.Obshch.Khim. 34,3514(1964); C.M.Brooke,
J.Burdon, M.Stacey, J.C.Tatlow, J.Org.Chem. 1768(1960)
159. L.A.Wall, W.J.Pummer, J.Res.Natl.Bur.Std. 67A,481
(1963)

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Nabila Ahmed Ismail
Geburtstag: 1.1.1944
Geburtsort: Sharkia/Ägypten
Eltern: Ahmed Ismail und seine Ehefrau Attiat Zayed
Heirat: Januar 1969, zwei Kinder

Zeitlicher Verlauf der Ausbildung

1951-1955	Manasra Volksschule in Manasra/Sharkia
1955-1959	Aziz Abasa Vorbereitungsschule in Menea El-Kamh
1959-1962	Aziz Abasa-Gymnasium in Menea El-Kamh Abschluß mit Reifeprüfung
1962-1966	Studium der Chemie an der Universität Kairo Fakultät für Naturwissenschaften
Juni 1966	B.Sc. (Applied Chemistry) with grade very good 2 <u>nd</u> Class Honours
28.4.75	Master of Science (M.Sc. mit dem Titel: "A Study on pour point depression of some Petroleum products"
1.10.66-20.5.75	Forschungsassistentin an "Scientific National Research Center of Egypt"
seit 21.5.75	Assistent-lecturer an Universität Zagazig/ Ägypten, Fakultät für Naturwissenschaften
seit Nov.77	Stipendiat der DAAD zum Zwecke der Promotion
23.6.75-1980	Doktorarbeit am Institut für Biochemie der Universität Freiburg unter Leitung von Herrn Prof.Dr.K.Wallenfels.

